







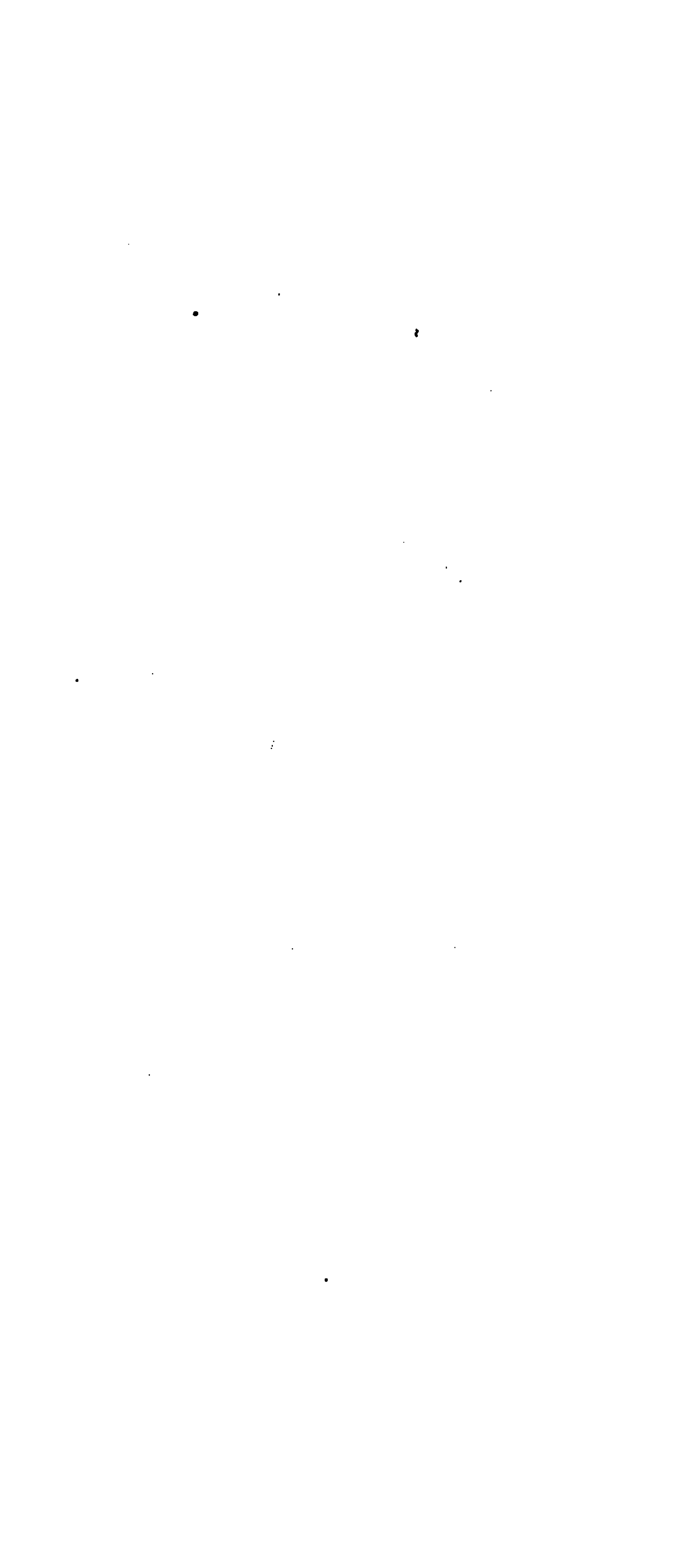






Indem wir die Uebersetzung des fünften Bandes hiermit dem Publikum übergeben, haben wir anzuzeigen, daß zu unserer großen Betrübniß der Bearbeiter dieses Werkes Herr Doctor Engelhart durch den Tod abgerufen worden ist. Zugleich halten wir uns verpflichtet, aus dem Jahresbericht der Nürnberger technischen Lehranstalten, die von dem Vorstande Herrn Scharrer verfaßte biographische Skizze unseres zu früh verstorbenen Freundes hier mitzutheilen.

Dr. Johann Friedrich Philipp Engelhart, Professor der Chemie an der polytechnischen und Kreis-Landwirthschafts- und Gewerbsschule in Nürnberg, wurde geboren am 16. Februar 1797 in dem Pfarrdorfe Wildenstein bei Crailsheim (Würtemberg). Sein Vater, ein kenntnißreicher Landgeistlicher, nun Pfarrer in Bach, Landgerichts Nürnberg, war nicht nur sein Erzieher, sondern auch bis zu seinem 13ten Lebensjahr sein alleiniger Lehrer, der ihn in den Lehrgegenständen der lateinischen Schule, zur Vorbereitung für das Gymnasium, und in den neuen Sprachen unterrichtete. — Schon in dem Knaben zeigte sich ein ernster Sinn und ein innerer, mit beharrlichem Fleiße verbundener Trieb zum Studium der Naturwissenschaft. —



Handbuch

der

...gewandten Chemie

von

J. Dumas,

... der königl. Akademie der Wissenschaften, Professor der phi-
...ischen Fakultät an der Universität, Repetitor an der poly-
...nischen Schule, Gründer und Professor der Central-Ge-
...erbschule in Paris, korrespondirendem Mitglied der Aka-
demie der Wissenschaften in Berlin und in Turin,
Mitglied der philomathischen Gesellschaft in
Paris, der physikalischen Gesellschaft in
Genf, der Schweizerischen Gesellschaft
für Naturwissenschaften ꝛc.

Für

...nische Chemiker, Künstler, Fabrikanten und
Gewerbtreibende überhaupt.

... dem Französischen übersetzt und mit Anmerkungen
versehen

von

Gottl. Alex und Friedr. Engelhart.

Fünfter Band.

Nürnberg, 1837.
Bei Johann Leonhard Schrag.

tors der Philosophie (3. November 1825) „propter sagaci tem atque experientiam in chemia et theoretica et pra tica, quam specimina hactenus ab ipso edita redolent."

Im Herbst 1825 begab sich Engelhart nach Mü chen, wo er, unter der Leitung des Hofraths Vogel, dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der W senschaften sechs Monate sehr thätig und nützlich arbeite Durch die ihm in Nürnberg eröffneten Aussichten ermuthig gieng er in dem darauf folgenden Frühjahr (1826) n Stockholm, woselbst er von Berzelius sehr wohlwolle aufgenommen und von demselben, während seines fünfzel monatlichen Aufenthalts in Stockholm, als Assistent v wendet wurde. Auch dieses großen Chemikers Freundsch wußte Engelhart in hohem Grade zu gewinnen und zu halten. Die Verbindung zwischen ihnen wurde durch bestä digen Briefwechsel fortgesetzt, und noch wenig Wochen v seinem Tode wurde der sterbende Blick des dankbaren Sch lers durch einen Brief des Lehrers und Freundes erheite In der Mitte des Jahres 1827 gieng Engelhart üb Dänemark und die Niederlande nach Paris und g langte dort bald zur vertrauten Bekanntschaft mit den b rühmten Chemikern Dumas und D'Arcet. Letzterer mach ihm sogar, unter sehr vortheilhaften Bedingungen, den A trag, dessen Sohn auf einer von der französischen Staats gierung angeordneten wissenschaftlichen Reise nach Egypt zu begleiten, was jedoch Engelhart, wegen der ihm Nürnberg eröffneten Aussichten, ablehnte. [1] — Du weitere Unterstützung des Magistrats [2] und der Gese schaft zur Beförderung vaterländischer Industrie Nürnberg wurde Engelhart in den Stand gesetzt, sein Aufenthalt in Paris bis im April 1829 zu verlängern, welcher Zeit er mit einem reichen Schatz von Kenntniss und Erfahrungen nach Nürnberg zurückkehrte, um die il verliehene Lehrstelle der Physik und Chemie an der polyte

ischen Schule daselbst anzutreten, nachdem er einen an die Hochschule Basel erhaltenen, nicht minder vortheilhaften und ehrenvollen, Ruf abgelehnt hatte. — Sein Wirken an der neuen, eines chemischen Laboratoriums ermangelnden, Anstalt war anfangs um so schwieriger, als er noch keine gehörig vorbereiteten Schüler fand, aber um so einflußreicher, als seine Vorlesungen in den ersten Jahren von einem großen Theil der, nach höherer Ausbildung strebenden, jüngern Schullehrer und andern Freunden der Naturwissenschaft mit anhaltendem Fleiß besucht und dadurch Sinn und Liebe dafür erweckt und verbreitet wurden. — Sein Vortrag war einfach, schmucklos, logisch, zweckgemäß und ganz geeignet, Liebe und Eifer für die Wissenschaft zu wecken und zu nähren. Pünktlich und gewissenhaft, ließ er sich durch nichts abhalten, seinen Lehrberuf unausgesetzt treu zu erfüllen. — Sorgfältig bewachte er das Betragen seiner Schüler in und außer der Schule, behandelte mit Auszeichnung den Fleißigen, ermunterte den Trägen, unterstützte thätig den Mittellosen. Bereitwillig entgegenkommend ertheilte er wohlerwogenen Rath in seinem Fache Jedem, der sich an ihn wandte, was häufig geschah. Mit Bienenfleiß wußte er jede im Gebiet der Naturwissenschaft hervorgebrochene neue Blüthe auszubeuten. Sein vorzügliches Bestreben war auf die Befruchtung der praktischen Gewerbssphäre durch Kunst und Wissenschaft, auf Gemeinnützigkeit, gerichtet. Er war es der aus Schweden das Modell eines sehr zweckmäßig construirten Stubenofens mitbrachte, und auf seine Veranlassung wurden viele hunderte dieser durch Erfahrung bewährten Oefen hier hergestellt, wodurch doppelt so viele Klafter Holz jährlich erspart werden. — Die zunehmende Theuerung der Brennmaterialien machte ihn um die Zukunft, besonders in industrieller Hinsicht, sehr besorgt. Jede zweckwidrige Feuerungseinrichtung in Häusern, Werkstätten und Fabriken erfüllte ihn mit Unwillen und erregte seinen strengen Tadel. Noch kurz vor seinem Tode äußerte er in einer Unterredung

fors der Philosophie (3. November 1825) „propter sagacitatem atque experientiam in chemia et theoretica et practica, quam specimina hactenus ab ipso edita redolent."

Im Herbst 1825 begab sich Engelhart nach München, wo er, unter der Leitung des Hofraths Vogel, in dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften sechs Monate sehr thätig und nützlich arbeitete. Durch die ihm in Nürnberg eröffneten Aussichten ermuthiget, gieng er in dem darauf folgenden Frühjahr (1826) nach Stockholm, woselbst er von Berzelius sehr wohlwollend aufgenommen und von demselben, während seines fünfzehnmonatlichen Aufenthalts in Stockholm, als Assistent verwendet wurde. Auch dieses großen Chemikers Freundschaft wußte Engelhart in hohem Grade zu gewinnen und zu erhalten. Die Verbindung zwischen ihnen wurde durch beständigen Briefwechsel fortgesetzt, und noch wenig Wochen vor seinem Tode wurde der sterbende Blick des dankbaren Schülers durch einen Brief des Lehrers und Freundes erheitert. In der Mitte des Jahres 1827 gieng Engelhart über Dänemark und die Niederlande nach Paris und gelangte dort bald zur vertrauten Bekanntschaft mit den berühmten Chemikern Dumas und D'Arcet. Letzterer machte ihm sogar, unter sehr vortheilhaften Bedingungen, den Antrag, dessen Sohn auf einer von der französischen Staatsregierung angeordneten wissenschaftlichen Reise nach Egypten zu begleiten, was jedoch Engelhart, wegen der ihm in Nürnberg eröffneten Aussichten, ablehnte. [1]) — Durch weitere Unterstützung des Magistrats [2]) und der Gesellschaft zur Beförderung vaterländischer Industrie in Nürnberg wurde Engelhart in den Stand gesetzt, seinen Aufenthalt in Paris bis im April 1829 zu verlängern, zu welcher Zeit er mit einem reichen Schatz von Kenntnissen und Erfahrungen nach Nürnberg zurückkehrte, um die ihm verliehene Lehrstelle der Physik und Chemie an der polytech-

nischen Schule daselbst anzutreten, nachdem er einen an die Hochschule Basel erhaltenen, nicht minder vortheilhaften und ehrenvollen, Ruf abgelehnt hatte. — Sein Wirken an der neuen, eines chemischen Laboratoriums ermangelnden, Anstalt war anfangs um so schwieriger, als er noch keine gehörig vorbereiteten Schüler fand, aber um so einflußreicher, als seine Vorlesungen in den ersten Jahren von einem großen Theil der, nach höherer Ausbildung strebenden, jüngern Schullehrer und andern Freunden der Naturwissenschaft mit anhaltendem Fleiß besucht und dadurch Sinn und Liebe dafür erweckt und verbreitet wurden. — Sein Vortrag war einfach, schmucklos, logisch, zweckgemäß und ganz geeignet, Liebe und Eifer für die Wissenschaft zu wecken und zu nähren. Pünktlich und gewissenhaft, ließ er sich durch nichts abhalten, seinen Lehrberuf unausgesetzt treu zu erfüllen. — Sorgfältig bewachte er das Betragen seiner Schüler in und außer der Schule, behandelte mit Auszeichnung den Fleißigen, ermunterte den Trägen, unterstützte thätig den Mittellosen. Bereitwillig entgegenkommend ertheilte er wohlerwogenen Rath in seinem Fache Jedem, der sich an ihn wandte, was häufig geschah. Mit Bienenfleiß wußte er jede im Gebiet der Naturwissenschaft hervorgebrochene neue Blüthe auszubeuten. Sein vorzügliches Bestreben war auf die Befruchtung der praktischen Gewerbssphäre durch Kunst und Wissenschaft, auf Gemeinnützigkeit, gerichtet. Er war es der aus Schweden das Modell eines sehr zweckmäßig construirten Stubenofens mitbrachte, und auf seine Veranlassung wurden viele hunderte dieser durch Erfahrung bewährten Oefen hier hergestellt, wodurch doppelt so viele Klafter Holz jährlich erspart werden. — Die zunehmende Theuerung der Brennmaterialien machte ihn um die Zukunft, besonders in industrieller Hinsicht, sehr besorgt. Jede zweckwidrige Feuerungseinrichtung in Häusern, Werkstätten und Fabriken erfüllte ihn mit Unwillen und erregte seinen strengen Tadel. Noch kurz vor seinem Tode äußerte er in einer Unterredung

S

J. L. Schrag). Seinen, im II. Bande desselben aufgenommenen, ersten wissenschaftlichen Untersuchungen folgten bald in den spätern Bänden mehrere, abwechselnd mit Uebersetzungen schwedischer, theils gedruckter theils als Manuscript von den Autoren (Berzelius, Mosander, Rudberg u. m. A.) ihm mitgetheilter Abhandlungen. Im II. Bande S. 486. Untersuchung einer rhomboedrischen schwefelsauren Thonerde. S. 120. Rüge eines an Stromeyer begangenen Plagiats. VI. S. 84. Vorläufige Nachricht von Versuchen über das Blutroth. S. 337—364. Die Abhandlung über das Färbende im Blute selbst (Auszug aus der oben genannten gekrönten Preisschrift). XI. 1—77. Berzelius Abhandlung über den Indigo (Uebersetzung der schwedischen Handschrift des Verfassers). XI. Meteorol. Beobachtungen, angestellt im Winter 18$\frac{24}{25}$, so wie mehrere Uebersetzungen und briefliche Notizen in den folgenden Bänden des Archivs. Im XXV. Band S. 174. daselbst theilte er Bemerkungen mit, über Nürnbergs Umgegend in geognostischer Hinsicht, und im XXVI. Band S. 397, gemeinschaftlich mit dem Kaufmann Réstmann in Nürnberg, über sogenannte Hexenringe. Kastner dedicirte seinem geliebten von ihm tief betrauerten Freunde den XXVI. Band des Archivs. Noch während seines Aufenthalts in Paris hatte er eine interessante Schrift: Dalmann, T. W., Ueber die Palaeaden oder die sogenannten Trilobiten, in 4. mit 6 Kupfern (Nürnberg bei Schrag 1828) aus dem Schwedischen übersetzt. Er stand mit vielen Gelehrten des In- und Auslandes in wissenschaftlichem Briefwechsel und sein Verlust wird in Stockholm, Paris u. a. O. nicht minder schmerzlich empfunden werden, als in Nürnberg. — Kurz vor seinem Tode wurde ihm durch den Naturforscher Hermann von Mayer in Frankfurt am Main ein Denkmal in der Wissenschaft gesetzt, indem derselbe ein überaus interes-

santes unbestimmtes Reptil nach ihm Plateosaurus Engelharti benannte. —

Fast könnte man dem Verstorbenen den Vorwurf machen, daß er sich zu sehr angestrengt, sich fast gar keine gesellschaftliche Erholung gegönnt, und seiner Körperkraft, welche er durch den Gebrauch von Flußbädern bis in den Spätherbst hinein und durch Fußreisen zu stählen suchte, zu viel zugemuthet habe. In den letzten zwei Jahren litt er an asthmatischen Beschwerden, glaubte aber solche durch kalte Bäder beseitiget zu haben; sein krankhaftes Aussehen ließ jedoch nichts Gutes ahnen. Dennoch arbeitete er, in und außer der Schule, mit gewohntem unabläßlichen Fleiß. Selbst als die in diesem Frühjahr herrschende Grippe auch ihn befallen und sein Unwohlseyn in hohem Grade vermehrt hatte, konnte er nur durch ausdrückliche Weisung seines Vorstandes bewogen werden, seine Lehrvorträge an den Schulen einzustellen und sich zu schonen. Die Fesseln des Krankenlagers umschlangen ihn, um ihn in das Grab zu führen, gerade in dem Augenblick, wo er im Begriff stand, das ganz nach seinen Wünschen neu eingerichtete Laboratorium und die übrigen ihm zugewiesenen neuen, bequemen Räume seiner erweiterten Wirksamkeit zu beziehen, nach denen er sich seit sieben Jahren so sehr gesehnt hatte. —

Nach einem vierwöchentlichen Krankenlager entschlief er in den Armen seiner Gattin, der er schon als Jüngling Treue gelobt und unwandelbar gehalten hatte, mit Hinterlassung einer unmündigen Tochter, am 9. Juni dieses Jahrs mit frommer Ergebung in des Herrn Willen. — Der ärztliche Obduktionsbericht documentirte mehrere eingewurzelte innerliche Abnormitäten, welche jedenfalls seinen frühen Tod zur Folge haben mußten. Seine irdische Hülle wurde unter zahlreicher Begleitung von Freunden, Collegen und Schülern

Seite

S

Seite

Handbuch

der

angewandten Chemi

Siebentes Buch.

2901. Dieses Buch ist der Betrachtung d
schen Substanzen gewidmet, welche hier in
scher Hinsicht kennen gelehrt werden sollen. T..
gabe ist jedoch schwierig zu lösen, weil fast jed
diesem Zweige unseres Wissens neue Entd.
welche einen wesentlichen Einfluß auf den G...
senschaft äußern. Die hier befolgte Anordnung kann daher
nur als eine provisorische betrachtet werden; und wenn wir
auf diesem noch ziemlich dunkeln Gebiete der Wissenschaft zuweilen Andeutungen zu geben uns erlauben werden, auf
welche die wissenschaftliche Spekulation führte, so geschieht
dieß nur um die Aufmerksamkeit junger wißbegieriger Chemiker auf Gegenstände zu lenken, welche aufs Neue untersucht zu werden verdienen.

Man versteht unter organischen Substanzen diejenigen
näher bestimmten Stoffe, welche sich in der Pflanzen- und
Thierwelt bereits entweder schon fertig gebildet vorfinden,
oder noch täglich in jenen durch die Lebensthätigkeit erzeugt
werden, welche diese Produkte, wie wir jeden Tag sehen,
auf mannigfaltige Weise abzuändern vermag.

Diese Stoffe sind genau bestimmt, wenn sie entweder
für sich selbst krystallisirbar sind, oder wenn sie krystallinische
Verbindungen bilden, oder endlich wenn sie fähig sind, sich
in bestimmter Temperatur zu verflüchtigen.

S

Handbuch der angewandten Chemie.

Fünfter Band.

Handbuch der angewandten Chemie.

Fünfter Band.



Handbuch

der

angewandten Chemie.

Siebentes Buch.

2901. Dieses Buch ist der Betrachtung der organischen Substanzen gewidmet, welche hier in reinchemischer Hinsicht kennen gelehrt werden sollen. Diese Aufgabe ist jedoch schwierig zu lösen, weil fast jeder Tag in diesem Zweige unseres Wissens neue Entdeckungen bringt, welche einen wesentlichen Einfluß auf den Stand der Wissenschaft äußern. Die hier befolgte Anordnung kann daher nur als eine provisorische betrachtet werden; und wenn wir auf diesem noch ziemlich dunkeln Gebiete der Wissenschaft zuweilen Andeutungen zu geben uns erlauben werden, auf welche die wissenschaftliche Spekulation führte, so geschieht dieß nur um die Aufmerksamkeit junger wißbegieriger Chemiker auf Gegenstände zu lenken, welche aufs Neue untersucht zu werden verdienen.

Man versteht unter organischen Substanzen diejenigen näher bestimmten Stoffe, welche sich in der Pflanzen- und Thierwelt bereits entweder schon fertig gebildet vorfinden, oder noch täglich in jenen durch die Lebensthätigkeit erzeugt werden, welche diese Produkte, wie wir jeden Tag sehen, auf mannigfaltige Weise abzuändern vermag.

Diese Stoffe sind genau bestimmt, wenn sie entweder für sich selbst krystallisirbar sind, oder wenn sie krystallinische Verbindungen bilden, oder endlich wenn sie fähig sind, sich in bestimmter Temperatur zu verflüchtigen.

Man theilt diese Stoffe im Allgemeinen ein in:

Binäre { Kohlenwasserstoffe. Kohlenoxyde. Kohlenstickstoffe.

Ternäre { Sauerstoffhaltige Kohlenwasserstoffe. Kohlenstickstoff-Wasserstoff.

Quaternäre { gebildet aus Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff.

Zuweilen kommen noch andere Grundstoffe in diesen Verbindungen vor, wie z. B. Schwefel, Phosphor, Chlor rc.

2902. Da die Anzahl der organischen Substanzen bereits sehr beträchtlich ist, so werden wir in diesem Buche nicht in weitläufige und unnütze Details eingehen, sondern uns in dieser Hinsicht möglichst auf den Zweck dieses Werkes zu beschränken suchen.

Ausser den eigentlichen organischen Stoffen giebt es noch viele Modifikationen solcher Körper, welche das Resultat der Einwirkung verschiedener Agentien sind und ebenfalls noch als organische Körper betrachtet werden müssen. Die Gränze, welche wir in dieser Beziehung festgestellt haben, ist folgende: so lange eine organische Substanz nicht in Kohle, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Stickstoff, Ammoniak, Stickstoffoxyd oder Wasser verwandelt ist, muß sie zu den organischen Körpern gestellt werden.

Im dritten Kapitel dieses Buches werden noch allgemeine Betrachtungen über diese Definitionen folgen, die durchaus auf allgemeine Gültigkeit noch nicht Anspruch machen können, denn wenn wir in diesem Werke die organischen und unorganischen Stoffe noch nicht gemeinschaftlich mit einander betrachten, so geschieht es nur deshalb, weil der Stand der Wissenschaft es noch nicht erlaubt, diesen letzteren die bestimmte Stelle anzuweisen, welche sie einnehmen müssen. Man folgere also nicht aus der hier vorgenommenen Trennung, daß diese Stoffe wirklich ihrer Natur nach von einander getrennt werden müßten. Im ersten Kapitel dieses Bandes wollen wir nun über die Analyse, die

Bestimmung des Atomgewichts und die Auffindung rationeller Formeln, welche sowohl ihre Natur als ihre Eigenschaften ausdrücken, das Nöthige sagen, denn es gilt dieß für alle organische Körper zugleich.

Kapitel I.

Elementar-Analyse der organischen Körper.

2903. Die Elementar-Analyse hat die Natur sowohl, als das quantitative Verhältniß der Elementarstoffe auszumitteln, aus welchen die organischen Stoffe bestehen. Diese Aufgabe ist erst nach lange fortgesetzten Versuchen vollständig und auf praktische Weise gelöst worden. Das jetzt allgemein befolgte Verfahren besteht darin, daß man die Substanz mittelst Kupferoxyd verbrennt, so daß ihr Kohlenstoff in Kohlensäure und der Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. Enthält die organische Substanz auch Stickstoff, so erhält man diesen als Gas im freien Zustande. Der Sauerstoff, welcher in der Substanz existiren kann, wird durch den Gewichtsüberschuß ausgedrückt, welcher nach Abzug der gefundenen Menge von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff noch bleibt.

Wir wollen nun das Verfahren, welches man beim Verbrennen der Substanzen und der Bestimmung des Wassers, der Kohlensäure und des Stickstoffs anwendet, genau beschreiben.

2904. Da die Verbrennung mittelst Kupferoxyd geschehen soll, so muß man dieses vorher in beträchtlicher Menge, bereiten; die Chemiker haben die Bereitungsarten desselben näher untersucht, um zu erforschen, auf welchem Wege das reinste Product erhalten werden kann.

Nach Berzelius kann das Kupferoxyd, welches durch Fällung mit Alkalien bereitet worden, immer noch namhafte

ein allmähliges Einwirken zu erzielen. Dieser Uebelstand läßt sich jedoch beseitigen, wenn man dieses Kupferoxyd eine halbe Stunde oder etwas länger roth glüht, wodurch es dann mehr kohärent und schwieriger reduzirbar wird.

Was hier über das aus dem Kupfernitrat bereitete Oxyd gesagt wurde, gilt auch von dem aus dem kohlens. Kupfersalz gewonnene Oxyd. Man wendet letzteres aber selten an, weil man mit Recht befürchtet, daß durch unvollkommenes Aussüßen desselben sehr leicht noch Spuren von kohlensaurem Natron oder Kali, womit es gefällt worden, zurückgeblieben seyn können.

Will man nun häufig organische Analysen machen, so muß man folgende vier Stoffe bereit halten und zwar: in gut mit Glasstöpseln eingeriebenen Flaschen, in welche man sie noch warm einschließt: 1) dünne Kupferblechstückchen, welche unter der Muffel oxydirt worden; 2) das Pulver, welches man daraus durch Stoßen in einem Messingmörser bereitet; 3) Kupferoxyd, aus essigsaurem Kupfer bereitet; 4) Kupferoxyd aus Kupfernitrat dargestellt. Es kann zwar eines dieser Oxyde schon hinreichen, allein Zeitgewinn ist es, alle vorräthig zu haben, weil man dann schon durch den ersten Versuch ausmitteln kann, welches derselben sich zur vollkommnen Verbrennung der organischen Materie am besten eignet.

Zur Analyse stickstoffhaltiger Körper hat man ausser Kupferoxyd auch noch metallisches Kupfer nöthig, um die salpetrige Säure und das Stickstoffoxyd und Oxydul zu zersetzen, welche sich aus dem organischen Körper entwickeln könnten. Man wendet zu dem Ende Kupferspäne an, welche stark geglüht, nachher aber wieder in einer Röhre durch trocknen Wasserstoff reduzirt werden.

Man leitet nämlich einen Strom Wasserstoff durch und fängt an die Röhre zu glühen, sobald alle atmosphärische Luft daraus verjagt ist. Nach vollständiger Reduction des Kupfers zieht man das Feuer zurück, fährt aber mit dem Durchleiten von Wasserstoff so lange noch fort, bis die Röhre nebst ihrem Inhalt ganz kalt geworden ist. Das also bereitete Kupfer wird dann in einer mit einem Glasstöpsel versehenen, trocknen Flasche aufbewahrt.

Es ist leicht erklärlich, warum das metallische Kupfer erst zubereitet werden muß. Die Kupferspäne sind mit Oel und organischem Staub beschmuzt, die erst durch das Ausglühen zerstört werden müssen; da aber hierdurch das Kupfer zum Theil oxydirt wird, so muß es durch die Behandlung mit Wasserstoff wieder reduzirt werden. Zugleich erhält man auf diese Weise ein poröses Metall, welches den zu zersetzenden Stickstoffoxyden mehr Oberfläche darbietet, ohne daß man des Vortheils entbehrte, welcher mit der Anwendung der Kupferspäne verbunden ist, die niemals die Röhren verstopfen, selbst wenn sie etwas zusammengepreßt werden.

Es würde schwierig und mühsam seyn, wenn man bei jeder neuen Analyse diese Stoffe sich erst frisch bereiten wollte. Die Erfahrung hat auch gelehrt, daß dieß überflüssig wäre. Ist eine Verbrennung beendigt, so bricht man die zur Operation benützte Röhre ab, und nimmt die noch metallisch-glänzenden Kupferstückchem heraus, welche man zur nächsten Analyse wieder gebrauchen kann. Das Uebrige, sowohl Kupfer als Oxyd wird in einen Tiegel gethan, mit oder selbst ohne Salpetersäure roth geglüht und sachte mit einem Eisenstäbchen umgerührt und dann in eine mit Glasstöpsel versehene Flasche gebracht. Dieses Oxyd eignet sich dann sehr gut zu neuen Analysen.

2905. Das Gemenge, welches analysirt werden soll, wird in eine Glasröhre gebracht. Alle Versuche, welche man machte, um diese durch Metallröhren zu ersetzen, gaben ein schlechtes Resultat. Wir werden übrigens sehen, daß die Vorzuge der Metallröhren, hinsichtlich ihrer Haltbarkeit im Feuer, durchaus jenen der Glasröhren nicht gleichkommen, welche besonders die große Bequemlichkeit darbieten, daß man die Zersetzung in ihrem allmähligen Fortschreiten genau beobachten kann, und daß einzelne Punkte der Röhre, wegen der schlechten Wärmeleitungsfähigkeit des Glases, sehr leicht erhitzt werden können, ohne daß die nahe liegenden Stellen dieselbe hohe Temperatur annähmen.

Alle Glasröhren besitzen jedoch nicht gleiche Tauglichkeit zu organischen Analysen; sie müssen zuförderst starke

Rothglut aushalten, weshalb alle Arten von weißem Glas auszuschließen sind. Die grünen Glasröhren eignen sich sehr gut hierzu; sie zerspringen nicht, halten den nöthigen Hitzgrad aus und lassen die Analysen leicht und sicher ausführen, welche in weißen Glasröhren nur sehr schwierig gemacht werden könnten. Gewöhnlich nimmt man 10—12 Millimeter weite und 40—50 Centimeter lange Röhren. Die innere Kante des einen Endes der Röhre, welches offen bleibt, wird stumpf gefeilt, damit es den Pfropf nicht angreift. Das geschlossene Ende ist bald abgerundet, bald in eine Spitze ausgezogen, je nachdem man die Kohlensäure messen oder wägen will. Im letzten Fall wird die Spitze nach der Achse der Röhre ausgezogen oder in einem Winkel von 35° aufwärts gebogen.

Diese Glasröhren ziehen aus der Luft Feuchtigkeit an, die sich als dünner Beschlag auf der innern Fläche absetzt; will man nun die Röhre anwenden, so muß man sie zuvor erwärmen und Luft in sie hineinblasen.

2906. Soll die Verbrennung einer organischen Substanz recht regelmäßig geschehen, so muß man auf den Boden der Röhre ungefähr vier Centimeter hoch Kupferoxyd bringen, dann das Gemenge darauf geben, welches ungefähr fünf bis sechs Centimeter Raum einnimmt; dieser wird wiederum mit soviel Kupferoxyd bedeckt, daß aufs neue die Röhren drei Centimeter lang damit angefüllt wird. Enthält die zu analysirende Substanz aber Stickstoff, so wird das Gemenge sechzehn oder zwanzig Centimeter hoch mit Kupferoxyd bedeckt, auf welches man noch acht bis zehen Centimeter weiter metallisches Kupfer bringt, so daß die Röhre immer noch ungefähr drei Centimeter lang leer bleibt.

Einige Chemiker halten es für zweckmäßig, das Kupferoxyd in Pulverform anzuwenden, und zwar, sowohl um das Gemenge hiermit zu machen, als auch um den übrigen Theil der Röhre damit anzufüllen; in diesem Falle aber finden die sich entbindenden Gase nicht so leicht einen Ausweg, und treiben das Pulver oft gewaltsam aus der Verbrennungsröhre heraus. Um diesen Uebelstand zu vermeiden empfiehlt man, längs der Röhre in der Richtung der Achse einen Kupfer-

lnft einzubringen, an welchem die Gase leicht einen Ausgang finden. Auf diese Weise vermeidet man allerdings den angedeuteten Uebelstand, allein dadurch geht der Vortheil wieder verloren, den man durch die auf das Gemenge gebrachte Schicht reinen Oxydes beabsichtigt; man will nämlich hierdurch die noch unzersetzten kleinen Antheile von Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff zerstören, welche bei einer unvollkommenen Verbrennung stets noch aus dem Gemenge sich entbinden, und so sehr leicht unzersetzt weggehen können. Aus gleichem Grunde muß die Methode verworfen werden, nach welcher man, um den Gasen einen ungehinderten Ausgang zu verschaffen, die in gehörige Lage gebrachte Röhre durch einige leichte Schläge etwas erschüttert, so daß das Oxyd sich zusammen schüttelt, wodurch längs der Röhre oben etwas leerer Raum entsteht.

Ich habe diese verschiedenen Mittel versucht, und allerdings gute Resultate erhalten, wenn die Stoffe leicht zu analysiren waren; dagegen können sie bei schwierig anzustellenden Analysen sehr leicht fehlerhafte Resultate veranlassen, da die Verbrennung in solchen Fällen oft unvollkommen ist. Es ist übrigens leicht zu bestimmen, ob eine Substanz vollständig verbrannt ist, oder nicht.

Mir scheint es vorzüglich zweckmäßig zu seyn, wenn man die Kupferoxydmasse durch oxydirtes Kupferblech zertheilt, welches dem Gase überall freien Durchgang verschafft, während dieses doch zugleich genug Berührungspunkte vor findet, um vollständig sich zersetzen zu können. Man bringt also auf den Boden der Röhre Kupferoxyd mit oxydirtem Kupferblech, darüber wird das ebenfalls, obschon in einem geringern Grade zertheilte Gemenge gethan, und dieses endlich wieder mit Kupferoxyd bedeckt, zwischen welches auch geglühtes Kupferblech kommt. Die Röhre enthält so an allen Punkten schwammartig zertheiltes Oxyd, durch welches die Gase leicht dringen können, so daß auf diese Weise die Operation stets gelingt und die zu analysirende Substanz vollständig verbrennt.

2907. Die größte Schwierigkeit, die sich oft bei organischen Analysen zeigt, rührt stets von einer unvollkommenen

Verbrennung her, wobei dann Kohlenwasserstoffgas, theerartige Dämpfe, Stickstoffoxyd oder selbst Ammoniak entstehen. Ich kenne nur ein sicheres Mittel, um diese Uebelstände zu vermeiden, oder wenigstens sie so zu vermindern, daß sie fast gar keine nachtheilige Resultate herbeiführen. Dieses Mittel besteht darin, daß man die Verbrennungsprodukte durch eine mehr oder minder lange Säule von Kupferoxyd oder Kupfer leitet, die stark rothglühend erhalten wird.

Die Länge der Röhre muß nach der Beschaffenheit der Substanz variiren, und wird besonders lang genommen, wenn ein schwierig zu verbrennender Körper analysirt werden soll. Die oben bezeichneten Längenverhältnisse sind in allen Fällen hinreichend. Da es jedoch schwierig seyn würde, diesen Theil der Röhre während der ganzen Operation glühend zu erhalten, ohne daß sie ihre Form verliert, so ist es sehr bequem, dieselbe mit dünnem Kupfer- oder Messingblech zu umgeben. Etwas dickes Blech kann zu drei bis vier Operationen gebraucht werden. Diese Hülle erhält die Röhre in so gutem Zustand, daß man dieselbe während der ganzen Operation weiß glühend erhalten kann, selbst wenn das Experiment sehr lange dauern sollte.

2908. Das Gelingen des Versuches hängt von der Art ab, wie die Röhre erhitzt wird, weshalb man auch einen besonders zu diesem Endzwecke eingerichteten Ofen anwenden muß.

Ich bediene mich eines langen irdenen Ofens, den man gewöhnlich zum Erhitzen der Bügelstähle gebraucht; die Luftlöcher aber müssen mit Lehm verschlossen werden. In den hohlen Raum, welcher gewöhnlich mit Kohle angefüllt wird, wird Asche gethan, so daß diese bis zum Ofenrand hinaufreicht. Auf diese Asche wird dann ein Rost aus Eisendraht gelegt, über welchem acht bis zehen Bogen aus starkem, geflochtenem Draht befestigt sind, welche die darauf gelegte Röhre vier Centimeter über dem Roste entfernt halten. Dieser Ofen bietet den Vortheil dar, daß man theils eine gleichmäßige Hitze geben, theils auch dieselbe nur auf gewisse Punkte beschränken kann, wie es gerade erforderlich ist. Da hierbei weder ein falscher Luftzug, noch eine

Wärme-Strahlung der Ofenwände stattfinden kann, so darf man nur, um die Zersetzung gehörig zu reguliren, entweder Kohlenstückchen wegnehmen, oder zulegen, genau wie es die Operation erfordert.

2909. Hat man eine feste Substanz zu analysiren, so muß man sie wägen, und sogleich in eine trockne und warme Achatreibschaale bringen, wenn es, was jedoch gewöhnlich der Fall ist, die Beschaffenheit des Körpers selbst gestattet. Man reibt es nun mit Kupferoxyd, das aus dem salpetersaure Salze gewonnen worden, und wendet dieses, wo es möglich ist, warm an. Während des Reibens vermeidet man sorgfältig jede Berührung der ausgeathmeten Luft mit dem Gemenge, wodurch dieses leicht Feuchtigkeit anziehen könnte. Sobald die Masse zu einem feinen, nicht mehr körnigen Pulver zerrieben ist, wird sie sogleich in die Röhre gebracht, wohin man zugleich etwas oxydirtes Kupferblech thut, um sie zu zertheilen. Hat man dieses zuvor erwärmt, so treibt es alle zufällig aufgenommene Feuchtigkeit aus dem Pulver. Beide werden immer vorher etwas gröblich untereinander gemengt, ehe man sie in die Röhre bringt. Man schüttet das Gemenge dann auf ein Blatt Rauschgold und laßt es in die Röhre hineingleiten, in welche man bereits vorher einige Centimeter hoch Kupferoxyd gebracht hat, welches mit geglühtem Kupferblech gemengt worden.

Gewisse starre Substanzen sind so flüchtig, daß es ganz unnütz wäre, sie mit Kupferoxyd zu mengen; sie destilliren beim Erhitzen und das Gemenge würde sogleich dann entmischt werden; hieher gehört der Kampher, das Naphthalin und andere Körper. Diese braucht man nur zu wägen und die Stückchen mit Kupferoxyd aus dem Nitrat, das zuvor mit oxydirtem Kupferblech gemengt worden, in die Röhre fallen zu lassen.

Hat man flüssige Substanzen, die wenig oder gar nicht flüchtig sind, so wägt man sie in einem Porzellanschälchen, schüttet dann fein pulverisirtes Kupferoxyd darauf, welches dieselben sogleich absorbirt. Man reibt dann mit einem Achatpistill das Gemenge, giebt wie gewöhnlich oxydirtes Kupferblech hinzu, und schüttet alles miteinander in die Röhre.

Ist die Flüssigkeit flüchtig, jedoch in nicht bedeutendem Grade, wie der Oxaläther, das Terpentinöl rc., und kocht sie im Allgemeinen bei einem Hitzgrade, der nicht über 300° und nicht unter 120° geht, so darf man sie nicht an der Luft zerreiben, weil hierdurch ein Verlust entstünde, wenn das Oxyd warm angewendet würde; wollte man aber kaltes Oxyd nehmen, so würde es Feuchtigkeit anziehen. Man bringt daher in diesem Falle die Flüssigkeit in ein kleines, an einem Ende offenes Röhrchen, das man leicht in die zur Verbrennung bestimmte Röhre einschieben kann. Zuerst bringt man wieder in die Letztere unten einige Centimeter hoch Kupferoxyd, das zuvor mit oxydirten Kupferspänen gemengt worden; darauf wird nun das kleine Glasröhrchen gelegt, und so viel Kupferoxyd darüber geschüttet, daß es jenes ganz umgiebt, und die große Röhre noch vollfüllt.

Hat man endlich eine sehr flüchtige Substanz zu analysiren, wie z. B. Aether, Alkohol rc. so muß man sie in einer kleinen Glaskugel wägen, die in eine feine Spitze ausgezogen ist, welche offen bleibt. Auf den Boden der Röhre bringt man zuerst Kupferoxyd mit oxydirten Kupferspänen und läßt darauf die gewogene Glaskugel, mit der Spitze voran, in die Röhre hineinfallen. Zuerst schüttet man noch etwas trocknes kaltes Oxyd darauf und dann das gewöhnliche Gemenge, welches mehr oder minder warm genommen wird, je nach der Beschaffenheit der Flüssigkeit selbst.

2910. In einer Verbrennungsröhre für eine stickstofffreie Substanz kann man dreierlei verschiedene Räume unterscheiden; vier dagegen bei einer stickstoffhaltigen Substanz. Unten auf dem Boden der Röhre findet sich zuerst eine Schicht Oxyd, dann folgt das Gemenge oder die Röhre, welche die zu analysirende Substanz enthält, hierauf liegt eine neue Oxydschicht und endlich noch metallisches Kupfer, wenn die Substanz stickstoffhaltig ist. Diese verschiedenen Schichten müssen in bestimmter Ordnung nacheinander erhitzt werden. Zuerst bringt man die glühende Kohle an das offene Ende der Röhre, welche man nach und nach ganz damit umgiebt, bis man sich dem Gemenge oder der Substanz bis auf drei Centimeter nähert. Man wartet dann bis die Röhre ganz

glüht; in diesem Zustande erhält man sie so lange die Verbrennung dauert und giebt immer neue glühende Kohlen zu, sobald diese nöthig sind.

Sobald der mit Blech umgebene Theil der Röhre roth glüht, so legt man zwei oder drei Kohlen um den zu einer Spitze ausgezogenen Theil der Röhre, d. h. an deren äußerstes verkorktes Ende. Man verhindert auf diese Weise, daß die Substanz oder die Zersetzungsprodukte mittelst Destillation sich hier verdichten können, woraus ein großer Nachtheil entstehen würde; denn so bald sich die Substanz an diesem engen Punkte anhäufte, so würde sie durch die Kapillaranziehung so stark zurückgehalten, daß die regelmäßige Verdampfung aufhören, und die Dämpfe stoßweise herausgetrieben würden, wobei dann keine vollständige Verbrennung möglich wäre. Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man, wie bereits erwähnt worden, den Boden der Röhre mit reinem Oxyd versieht, und denselben schon lange zuvor, ehe die Zersetzung beginnt, erhitzt.

Die Sorgfalt, mit der diese bewerkstelligt werden muß, ist je nach der Natur der zu analysirenden Produkte verschieden. Ist es ein fester oder flüssiger nicht sehr flüchtiger Körper, so legt man die glühenden Kohlen ganz nahe an die Theile, welche neben dem umhüllenden Bleche liegen, und richtet sich nach der Kohlensäureentbindung, welche langsam und regelmäßig seyn muß; später legt man frische Kohlen hinzu und nähert dieselben immer mehr dem äußern Theile der Röhre. Sobald ein Theil des Gemenges aufhört Gas zu entbinden, so nähert man die Kohlen immer mehr, so daß endlich diese Stelle der Röhre roth glühend wird. Auf diese Weise befindet sich endlich die Röhre, wenn die Zersetzung vollendet ist, ihrer ganzen Länge nach in voller Glut.

Hat man eine sehr flüchtige Flüssigkeit zu analysiren, welche, wie oben erwähnt, in eine Kugel eingeschlossen ist, so legt man diese so, daß sie ungefähr 10 Centimeter weit von dem Blech und eben so weit von dem in eine Spitze ausgezogenen Theil der Röhre entfernt ist. Auf diese Weise ist es dann leicht, die Flüssigkeit in der Kugel zum Sieden

zu bringen, so daß sie sich gänzlich entleert, ehe noch die Zersetzung begonnen hat. Es reicht schon hin, wenn man zu dem Ende eine glühende Kohle an die Stelle der Röhre hält, in welchem sich die Kugel befindet. Die Flüssigkeit wird nun von dem nahe an der Spitze liegenden Oxyd absorbirt, und kann nachher sehr leicht zersetzt werden. Man bringt nach und nach das vor der Flüssigkeit liegende Oxyd zum Glühen; dadurch verflüchtigt sich jene von selbst, und zersetzt sich. Je nach Erforderniß nähert oder entfernt man die Kohlen, welche nahe an der Stelle der Röhre liegen, an der sich die Flüssigkeit befindet; man läßt sich hierin ganz von der Gasentbindung leiten.

2911. Man hat vier Kennzeichen, aus welchen sich beurtheilen läßt, ob die Verbrennung vollständig geschehen ist. Die Beschaffenheit des Gases, welches durch die Anwesenheit der theerartigen Dämpfe nebelig erscheinen kann; ihr Geschmack, der zuweilen empyreumatisch ist, obschon sie ganz hell und durchsichtig sind; eine Absonderung von Kohle auf dem reduzirten Antheil des Oxydes, welches der Substanz nahe liegt; endlich die Langsamkeit, mit der die Operation allmählig endet, obschon die Röhre in voller Glut sich befindet.

Analysirt man leicht verbrennliche Produkte, zu welchen alle Körper mit geringem Kohlen- oder Wasserstoffgehalt gehören, so zeigen sich die eben berührten Uebelstände nicht. Im entgegengesetzten Fall verbrennt nur ein Theil der Substanz; der andere Antheil erleidet eine eigentliche Destillation, bei der sich ölige, sehr kohlen- und wasserstoffhaltige Dämpfe bilden, welche ein so starkes Spannungsvermögen besitzen, daß sie mit dem kohlensauren Gase durch die ganze Röhre durchgehen. Daraus leuchtet von selbst ein, daß diese mit dem kohlensauren Gase gemengten Dämpfe sehr schwer verbrennlich sind. Selten sind diese Dämpfe aber in bedeutender Menge vorhanden, wenn man die oben angedeuteten Vorsichtsmaaßregeln anwendet. In ziemlicher Menge erscheinen diese Dämpfe dagegen, wenn die Röhren zu kurz sind, und die Temperatur zu niedrig ist, und dann verdichten sich dieselben gewöhnlich auch zu öligen Tropfen im käl-

ten Theil des Apparates. Jede Analyse aber, bei der solche Uebelstände sich zeigen, die nothwendig zu Irrthümern führen, muß verworfen werden. Dasselbe gilt von den Versuchen, welche nebeliges Gas liefern, denn die Ursachen sind dieselben; beobachtet man aber die angegebenen Vorsichtsmaaßregeln, so zeigen sich selten solche Uebelstände; wenigstens kann ich aus eigener Erfahrung sagen, daß unter mehrern hundert Versuchen dieser Art mir nur zwei bis drei mißlungen sind.

Wenn sich nun diese unvollkommene Verbrennungen ohne Schwierigkeit vermeiden lassen, so läßt sich dieß doch nicht von denjenigen sagen, die ebenfalls, obschon in einem geringern Grade, nachtheilig werden und die zwar kein Oel oder weiße Dämpfe aber doch brenzliche Gase geben. Dieser nachtheilige Umstand zeigt sich häufig bei der Analyse von Substanzen, die sehr reich an Kohlenstoff und Wasserstoff sind. Die sich entbindenden Gase besitzen dann einen leicht erkennbaren brenzlichen Geschmack, selbst wenn auch der nicht vollständig zersetzte Antheil noch so gering war. Eines der besten Mittel, um die Verbrennung richtig zu beurtheilen, besteht darin, daß man das Gas durch Einathmen prüft. Hat das Gas einen auffallenden Geruch, so muß die Vorsicht bei dem anzustellenden Versuch verdoppelt werden. Zuweilen kann man jedoch den hierdurch entstehenden Irrthum ganz unbeachtet lassen. Ein oder zwei Milligrammen von der brenzlichen Substanz können schon dem Gase einen Geschmack ertheilen, allein sie verändern das Resultat der Analyse nicht merklich. Demungeachtet aber ist es doch nöthig, daß die Versuche so oft wiederholt werden, bis endlich aller Geschmack verschwindet.

2912. Es ereignet sich ziemlich oft, daß ein Theil der Kohle nicht verbrennt; diesen Uebelstand vermeidet man bei starren Körpern dadurch, daß man sie innig mit feinem und weichem Oxyd mengt; bei flüchtigen Substanzen aber ist es schwierig, ein bequemes und sicheres Mittel zu finden, um diesem nachtheiligen Umstand vorzubeugen, oder wenigstens ihn zu erkennen.

zeugte Kohlensäuremenge ungefähr bestimmen. Man muß etwa 50 Kub. Centimeter Kohlensäure auffangen, um die noch vorhandene Luft auszutreiben. Ich entbinde gewöhnlich 200 bis 300 und zuweilen selbst das doppelte Quantum, wenn sehr stickstoffarme Substanzen zu untersuchen sind, und man bei der Analyse auch die leisesten Ursachen zu einem Irrthum vermeiden will.

Nach dieser Operation kann der Apparat als ganz von Luft gereinigt, angesehen werden. Man schreitet hierauf zur Zersetzung der Substanz. Zuerst bringt man auf die Wanne eine graduirte Glocke, welche 30 bis 40 Kub. Centimeter Aetzkaliauflösung von 45° Beaumé enthält, in welche die Gasröhre sorgfältig eingebracht wird.

Man erhitzt nun die Röhre bei e bis zum Glühen, hierauf auch bei d, und wenn sie gehörig glüht, erhitzt man auch das Gemenge bei c. Die sich entbindenden Gase treten in die Kalilösung, die Kohlensäure wird davon absorbirt, und der Stickstoff sammelt sich oben an der Decke der Glocke an. Man beendigt die Zersetzung, indem man zugleich dafür sorgt, daß die Gasentbindung langsam und regelmäßig stattfindet. Ist die Zersetzung vollendet, so legt man einige Kohlen an den Theil b der Röhre, und zuletzt in a. Zuweilen nämlich verdichten sich flüchtige Produkte bei b, und gewöhnlich sind dieß sehr stickstoffhaltige Körper denn man bemerkt dann, daß die Stickstoffmenge in der Glocke schnell zunimmt. Sobald alle Theile der Röhre, die Kupferoxyd enthält, glühen, schreitet man zur Zersetzung des kohlensauren Blei's selbst und entbindet so reines kohlensaures Gas, um aus dem Apparat die andern Gase auszutreiben. Nach zehen bis fünfzehn Minuten ist sodann aller Stickstoff in die Glocke übergegangen.

Die Glocke wird hierauf einige Zeit lang geschüttelt, um die Absorption der letzten Spuren von Kohlensäure zu begünstigen, und wenn das Gasvolum sich nicht weiter vermindert, so bringt man das Gas in eine andere, mit Wasser angefüllte Glocke, und ersetzt so das Aetzalkali und das Quecksilber durch Wasser. Man mißt nun das Gas, bringt so-

wohl die Wasserdämpfe, als auch die Temperatur und den Druck in Rechnung, und berechnet dann das Gewicht desselben.

Auf diese Weise läßt sich das Stickstoffgas hinreichend genau bestimmen. Man könnte sogar behaupten, daß das Resultat absolut genau ist, wenn, abgesehen von einem möglichen Irrthume beim Messen, nicht noch einige Ungewißheit über die Vollständigkeit der Verbrennung obwaltet. Der Stickstoff kann Ammoniak und Stickstoffoxyd bilden, ja es erzeugen sich sogar bisweilen kohlenhaltige Gase, welche vom Aetzkali nicht absorbirt werden. Alle diese Nachtheile verschwinden gänzlich, wenn die Verbrennung langsam vor sich geht, und die Röhre stark erhitzt wird.

Zuweilen muß man jedoch das an der Mündung der Verbrennungsröhre sich verdichtende Wasser mit Kurkuma- und Lakmuspapier prüfen; auch kann man durch Zulassen von etwas Luft untersuchen, ob das Stickstoffgas kein Stickstoffoxyd enthält. Giebt man Wasserstoff und Sauerstoff hinzu und läßt das Gemenge detonniren, so würde man Kohlensäure erhalten, wenn kohlenhaltige Gase vorhanden wären; diese Prüfung darf auch durchaus nicht unterlassen werden.

Hat man nur einige Uebung und Geschicklichkeit in diesen analytischen Arbeiten erlangt, so erhält man durch dieses Verfahren stets so sichere Resultate, als sie nur immer bei Bestimmung irgend eines gasförmigen Produktes erhalten werden können. Das Gelingen der Operation hängt ganz von der Verbrennung ab.

2914. Wasserstoff. Dieser kann, obschon mit etwas mehr Schwierigkeit, fast eben so genau bestimmt werden. Man kann die Substanzen in dieser Beziehung in zwei Klassen theilen. Die eine Klasse sind die fixen Körper, welche im leeren Raum kein Wasser verlieren; zur zweiten rechnet man dagegen die flüchtigen Stoffe, oder diejenigen, welche unter dem Rezipienten der Luftpumpe Wasser verlieren können.

Bei dem Erstern kann der Wasserstoffgehalt sehr genau bestimmt werden. Man verfährt dann bei der Verbren-

nung, wie oben erwähnt, nur daß man, wenn die Substanz keinen Stickstoff enthält, weder kohlensaures Blei noch metallisches Kupfer in die Röhre bringt; selbst wenn sie stickstoffhaltig ist, läßt man das kohlensaure Blei weg, wendet aber dagegen stets Kupfer an. Das verkorkte Ende der Röhre endigt sich in eine dicke gläserne Spitze von zwei Centimeter Länge.

Die also vorgerichtete Verbrennungsröhre wird mittelst einer Kautschuckröhre mit einer kleinen Pumpe verbunden. Die Spitze der Röhre steckt man in einen durchbohrten Kork, damit sie nicht so leicht zerbrechen kann, taucht sie dann in gesättigtes Salzwasser, welches in einer verzinnten Blechröhre a sich befindet, die man auf einen Ofen stellt.

Man schließt den Hahn p und öffnet den Hahn r; hierauf wird der Apparat mittelst der Pumpe von Luft entleert; Man bezeichnet leicht den Stand des Quecksilbers mittelst des Drahtschiebers g und schließt dann den Hahn r. Hat die Salzauflösung die Temperatur von 100° erreicht, so öffnet man den Hahn p, durch den die Luft eintreten kann. Die eindringende Luft aber muß durch die Röhre d gehen, welche, um dieselbe auszutrocknen, Chlorcalcium enthält. Nach Verlauf von einigen Minuten pumpt man die eingedrungene Luft wiederum aus und läßt aufs Neue frische Luft hinein. Man wiederholt dieselbe Operation zwölf bis fünfzehn Mal und schafft so alle am Oxyd oder am Glas adhärirende Luft hinaus, wenn man überhaupt nur alle Stoffe trocken und warm angewendet hat.

Man nimmt endlich die Röhre aus dem Salzbad und läßt sie erkalten, indem man den Hahn p offen läßt, so daß nur trockne Luft in die Röhre einströmen kann. Hierauf schafft man das Kautschuckrohr weg und verbindet den kleinen Apparat a, der Chlorcalcium enthält, unmittelbar mit der Verbrennungsröhre; man bewirkt dieß mittelst eines recht guten Korkes. Die Röhre wird mit Blech umgeben, und mit dem Schirme f versehen, hierauf schreitet man zur Verbrennung unter Beobachtung der gewöhnlichen Vorsichtsmaaßregeln. Ist dieselbe beendigt, und die Röhre noch glühend, so nimmt man die bei der Spitze liegenden Kohlen weg; so-

bald diese kalt ist, bricht man sie ab und verbindet mittelst einer Kautschuckröhre den kleinen, Chlorcalcium enthaltenden Apparat b mit der Glasröhre. Man zieht nun ganz langsam aus der Mündung c des Apparates Luft aus und bewirkt so, daß trockne Luft durch die Röhre streicht. Alle wäßerigen Dämpfe, die noch in derselben zurückgehalten werden konnten, müssen so nach der Röhre a gelangen, wo sie sich verdichten.

Das durch die Verbrennung erzeugte Wasser existirt in zweierlei Formen in der Röhre a. Ein Theil hat sich auf der Oberfläche der Chlorcalciumstücke abgesetzt, der andere ist im flüssigen Zustand in der kleinen Röhre, die in die Verbrennungsröhre hineinreicht. Zuweilen bleibt auch etwas Wasser in der Nähe des Korkes; in diesem Falle hält man einige glühende Kohlen daran, und zieht so lange Luft heraus, bis dieses Wasser gänzlich verschwunden ist. Sobald man die Gewißheit erlangt hat, daß alles Wasser in die tarirte Röhre gegangen ist, nimmt man diese vorsichtig ab, und bringt sie auf die Waage. Der sich ergebende Gewichtsüberschuß zeigt das Gewicht des Wassers und aus diesem wiederum läßt sich ganz genau der Wasserstoffgehalt der verbrannten Substanz berechnen.

Obschon die Erfahrung bisher gelehrt hat, daß die Korke keinen nachtheiligen Einfluß auf die Analyse äußern, so kann man es doch zuweilen mit Substanzen zu thun haben, welche die äußerste Genauigkeit bei Bestimmung des Wasserstoffs erfordern; und dann darf kein Kork angewendet werden. In einem solchen Falle zieht man die Röhre, nachdem man das Gemenge und die andern zugehörigen Stoffe hineingebracht hat, zu einer Spitze aus, und stellt den Apparat zusammen, wie es die Figur zeigt.

Die Operation wird wie in dem vorhererwähnten Falle ausgeführt; sobald sie aber vollendet ist, schneidet man die Spitze bei c ab, und wägt zuvor die Röhre mit Chlorcalcium nebst dieser Spitze; hierauf macht man diese los, trocknet sie und bestimmt ihr Gewicht. Zieht man dieses Gewicht vom erstern ab, so bekommt man das Gewicht des

Wassers ganz genau, wenn überhaupt die Verbrennung gehörig statt gefunden hat.

2915. Hat man flüchtige Substanzen zu analysiren, oder solche, welche im luftentleerten Raume ihr Wasser verlieren, so läßt sich der Wasserstoffgehalt nicht so genau bestimmen, und es kommt dabei auch viel auf die Geschicklichkeit des Experimentators an. In diesem Falle mußte man auf folgende Weise verfahren. Man glüht die Kupferoxyde zuvor aus, und erhitzt das metallische Kupfer, welches man bei stickstoffhaltigen Substanzen anwenden muß bis auf 100°. Die Kupferoxyde werden in zwei Metallschälchen geschüttet, und sobald sie ungefähr nur noch 100° heiß sind, bedient man sich derselben zum Reinigen der Röhre und der Reibschaale, und setzt den zu diesen Operationen verwendeten Antheil bei Seite. Hierauf bringt man unten in die Röhre die noch heißen Oxyde, macht dann das Gemenge mit mäßig warmem Oxyd, und giebt dann noch warme Oxyde darauf. Auch das Kupfer wird noch warm in die Röhre gethan, und hierauf fügt man sogleich ohne Zeitverlust die Röhre mit dem Chlorcalcium daran. Man macht dann die Blechhülle und schreitet zur Verbrennung.

Hat man nur einige Uebung in diesen Arbeiten erlangt, so erhält man immer genaue Resultate auf diese Weise. Ich wende das Auspumpen der Röhre selbst in solchen Fällen an, wo die Substanzen hygrometrisch sind, und diese Operation vertragen können. Durch viele vergleichende Versuche habe ich gefunden, daß man für dieselbe Substanz gleiche Resultate durch diese zwei Methoden erhält.

Hat man endlich eine sehr flüchtige Substanz zu analysiren, so muß man das Oxyd, womit diese umgeben werden soll, unter eine Glocke thun, neben einer Schale mit konzentrirter Schwefelsäure, und es darunter bis zum vollkommenen Erkalten lassen.

Weiter unten wird gezeigt werden, daß die Bestimmung des Wassers und des Kohlenstoffs gleichzeitig geschehen kann, wodurch die Untersuchung abgekürzt wird, ohne daß es der Genauigkeit Eintrag thut.

2916. Kohlenstoff. Bis jetzt kennt man zur Bestimmung des Kohlenstoffs zwei Verfahrungsarten. Die erste beruht darauf, daß man das Volum der Kohlensäure bestimmt; bei der zweiten Methode absorbirt man das Gas durch Aetzkali und wägt dieses. Die letztere Methode ist vorzuziehen.

Soll die erzeugte Kohlensäure genau gemessen werden, so müssen viele Vorsichtsmaaßregeln beobachtet werden, die man häufig vernachlässigt. Sie sind zwar von geringem Interesse, wenn man einfach zusammengesetzte Substanzen analysirt, denn dann können leichte Fehler die chemischen Formeln nicht wesentlich ändern; wenn aber die Atomzahl des in der Verbindung enthaltenen Kohlenstoffs sehr beträchtlich ist, so müssen schon die leisesten Irrthümer die Formeln modifiziren, und die Resultate unrichtig machen.

Der Apparat besteht aus der Verbrennungsröhre a, die wie gewöhnlich beschaffen ist; aus der Glasröhre b, welche das Gas in eine graduirte Glocke c leitet; ferner aus einem Zylinderglas d d, welches mit Quecksilber gefüllt ist, und endlich aus einem irdenen Gefäß e e, welches Wasser enthält. Der Ofen und der Gasometer sind durch zwei Schirme f f von einander getrennt, die entweder aus Pappdeckel oder aus Leinwand seyn können.

Ehe man die beiden Röhren miteinander verbindet, läßt man die Glocke so weit herab, daß sie ungefähr 8 bis 10 Kub. Centimeter Quecksilber aufnimmt. Man bindet dann die Kautschuckröhre fest, und gleicht das Niveau des Quecksilbers in der Glocke mit dem äußern ab. Hierauf mißt man die Luft, welche sich noch in der Glocke befindet, wobei man genau die Temperatur bestimmen muß. Die Verbrennung wird nun wie gewöhnlich vorgenommen, indem man mäßiges Feuer giebt, damit die Röhre sich nicht biegt, oder etwa an das umhüllende Blech anschmilzt, in welchem Falle sie leicht beim Erkalten zerspringen könnte. Am besten ist es, wenn man die Röhre gar nicht mit Blech umhüllt. In dem Maaße als die Verbrennung fortschreitet, hebt man die Glocke höher, damit kein unnöthiger Druck statt findet,

Unter allen Vorrichtungen, mittelst welcher die Wägung des kohlensauren Gases geschieht, verdient eine in jeder Hinsicht den Vorzug, nämlich diejenige, welche sich auf die Anwendung des sinnreichen, von Liebig erfundenen Absorptionsapparates gründet. Man verfährt hierbei folgendermassen.

Die Verbrennungsröhre a wird gerade so vorgerichtet, wie es bereits oben angegeben worden. Hieran paßt man mittelst eines ganz guten Korkes die Röhre mit Chlorcalcium b. Mit dieser verbindet man wiederum den Verdichtungsapparat von Liebig c. Dieser Apparat besteht aus einer Röhre mit fünf bauchförmigen Erweiterungen, wie es die Figur anzeigt.

Man bringt in den Kondensator konzentrirte Aetzkalilösung von 45° Beaumé, und zwar so viel, daß das Gas, indem es die horizontalen Kugeln passirt, stets gezwungen ist, die Flüssigkeit zu verdrängen, um von der ersten in die zweite und von der zweiten in die dritte zu gehen. Tritt es aus dieser letztern, so muß es noch eine Flüssigssäule passiren, ehe es in die letzte Kugel gelangt, was nicht ohne Oscillation geschehen kann, wodurch das Waschen des Gases beendigt wird.

Eine mehr oder minder starke Neigung ist immer erforderlich, damit der Apparat um so leichter in Thätigkeit erhalten werde; man giebt ihm dieselbe, indem man den Hacken m mehr oder weniger herabläßt, wodurch der Arm o niederzusinken genöthigt wird. Der Arm n steht fest und kann sich nur in so weit bewegen, als es die Biegsamkeit der Kautschukröhre erlaubt, die ihn mit der zur Aufnahme des Chlorcalciums bestimmten Röhre verbindet.

Ist der Apparat also zusammengestellt, so schreitet man wie gewöhnlich zur Verbrennung und das erzeugte Wasser verdichtet sich dann am Chlorcalcium und die Kohlensäure im Aetzkali, so daß endlich der Stickstoff nur allein fortgeht, wenn die Substanz etwas davon enthält. Sobald die Verbrennung beendigt ist, so hört die Gasentbindung auf und das Kali steigt nun nach der Kugel p empor, die bisher leer

[...]schen zu Tage angestellt werden, ebenfalls noch vorkom[...]. Man kann diese Fehler, da sie die Formeln nicht än[dern], unbeachtet lassen, wenn man überhaupt nur mit ganz [rei]nen Stoffen arbeitet, und die Analyse sehr sorgfältig öf[te]r wiederholt, bis man konstante Resultate erhält.

2945. Benzoesäure. Bei den frühern Versuchen, welche Berzelius hierüber anstellte, wurde die wahre Mi[sch]ung dieser Säure verkannt, weil die Analyse mit benzoe[sa]urem Blei angestellt worden, welches noch ein Atom Was[se]r zurückhielt, das ihm durch die gewöhnlichen Entwässe[ru]ngsmethoden nicht entzogen werden konnte. Dieser Irr[th]um wurde berichtigt durch Liebig und Wöhler, welche [da]s benzoesaure Silber analysirten. Dieses Salz ist wasser[fr]ei und wird zerlegt, indem man es in einem Porzellantie[ge]l verbrennt, wobei es dann metallisches Silber hinterläßt.

0,827 Grm. dieses benzoesauren Salzes gaben 0,389 Silber. Daraus ergiebt sich die Proportion $0,827 : 0,389 = x : 1351,6$, in welcher x das Atomgewicht des benzoesauren Silbers ausdrückt, wenn das des Silbers 1351,6 ist. Man [f]indet also $x = \frac{1351,6 \times 0,827}{0,389} = 2873,4$ Atomgewicht des benzoesauren Silbers.

Da dieses Benzoat ein Atom Silberoxyd enthalten muß, [s]o ergiebt sich aus der Differenz das Atomgewicht der Säure [n]ämlich

$$\begin{array}{r} 2873,4 \\ 1351,6 \\ \hline 1421,8 \end{array}$$ Atomgewicht der Benzoesäure.

Nun enthalten ferner 0,600 vom nämlichen Benzoat 0,2964 wasserfreie Säure, die mit Kupferoxyd verbrannt, [er]geben haben: 0,122 Wasser und 0,797 Kohlensäure. Hier[au]s findet man wiederum

0,122 Wasser	=	0,0135 Wasserstoff
0,797 Kohlensäure	=	0,2205 Kohlenstoff
		0,0624 Sauerstoff oder Verlust
		0,2964 analysirte Säure.

Berechnet man aus diesen Zahlen die Zusammensetzung der Benzoesäure, indem man das vorerwähnte Atomgewicht annimmt, so würde man erhalten:

Da man den Kondensator und die Röhre mit Chlor-calcium vor dem Versuche tarirt, so läßt sich ganz einfac aus dem Gewichtsüberschuße, der sich nachher ergiebt, da Gewicht der Kohlensäure und des Wassers finden.

2920. Gut ausgewählte Korkpfropfe entlassen kei Gas; zuweilen aber können Fehler in denselben seyn un dann kann leicht das Resultat der Analyse zweifelhaft wer den; da hierbei immer ein bedeutender Druck zu überwin den ist, so muß man auch äußerst sorgfältig dabei zu Werk gehen.

Um jeden Irrthum zu beseitigen, ist es sehr zweckmäßig wenn man die Korkoberfläche mit geschmolzenem Kautschu einreibt; dadurch widersteht der Kork vollkommen, wenn e etwas fehlerhaft seyn sollte. Der Kautschuck verträgt auc eine so hohe Temperatur, daß das in der Nähe des Korks befindliche Wasser sich verflüchtigen kann, ohne daß aus je nem ein Gas sich entbände, was auch unerläßlich ist. Wen det man Kautschuck an, so wird der Kork so schlüpfrig, da durch das Anhängen des Kondensators jener leicht, wäh rend der Operation, aus der Röhre gezogen werden könn te; man muß deshalb den Kork mittelst Draht an dieselb befestigen.

2921. Was die Menge der zu einer Analyse anzu wendenden Substanz betrifft, so läßt sich hierüber nichts all gemein Gültiges bestimmen, denn das Quantum muß j nach Umständen verschieden seyn. Einige Substanzen sind in so einfachem stöchiometrischen Verhältniß zusammengesetzt daß schon weniger genau angestellte Analysen ein richtige Resultat geben; andere wiederum aber haben so komplizirt Formeln, daß selbst äußerst sorgfältig gemachte Analysen noc gerechte Zweifel lassen und man über die entsprechende For mel nicht einig werden kann.

Um sichere Resultate bei jeder Analyse organischer Kör per zu erhalten, muß man immer so viel Substanz verbren nen, daß man wenigstens erhält:

80 bis 40 Kub. Centimeter Stickstoffgas

150 bis 400 — — — Kohlensäure, wenn man diese dem Volum nach bestimmt.

[illegible] bis 1,500 Grammen Kohlensäure, wenn man sie wägt.
[illegible] bis 0,200 Grammen Wasser.

Es werden sonach von verschiedenen Stoffen nicht im[illegible] gleiche Mengen zur Analyse verwendet; ja man nimmt [illegible] demselben Stoff nicht stets ein gleiches Quantum, so [illegible] man die verschiedenen Bestandtheile quantitativ bestim[illegible] will.

Besonders muß man dringend empfehlen, die Menge der zu analysirenden Substanz zu steigern und zwar soweit, daß man ein bis zwei Grammen Kohlensäure erhält, wenn [illegible] Körper wie z. B. die Fettsäuren oder ähnliche Stoffe [illegible], deren Formeln so beschaffen sind, daß die Anzahl der Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome schon durch einfache Beobachtungsfehler, die sich bei gewöhnlichen Analysen ein[illegible], variiren können. Hat man gute Wagen, so zieht [illegible] es vor, mehr Sorgfalt auf die Analyse zu verwenden, [illegible] dagegen das Gewicht der Substanz nicht über 0,300 oder [illegible] zu steigern, so daß die vollständige Verbrennung da[illegible] erleichtert wird.

Um übrigens eine Analyse genau zu kontrolliren, muß [illegible] sie dreimal unter gleichen Umständen wiederholen, so [illegible] man das zu analysirende Quantum immer steigert, und [illegible] in dem Verhältniß wie 0,200, 0,400 und 0,600. Man [illegible] dann leicht diejenigen Fehler, welche allein auf Rech[illegible] der Methode kommen, und die nie bemerkt werden [illegible], wenn man stets gleiche Mengen von der Substanz [illegible] wollte.

Capitel II.

Bestimmung der relativen Atomzahl, welche eine organische Substanz enthält.

2922. Im vorigen Kapitel wurde gezeigt, wie man bei der Analyse organischer Körper verfährt, und folglich auch wie man das quantitative Verhältniß der einzelnen Bestandtheile derselbe daraus ableitet. Aus dieser Analyse allein aber läßt sich die Atomzahl noch nicht ausmitteln, und folglich auch das gefundene approximative Verhältniß nicht auf seinen wahren Werth zurückführen.

Es muß auch das Atomgewicht der Substanz bekannt seyn, mag man es nun aus der Analyse einer ihrer Verbindungen, oder aus der Dichtigtigkeit des Dampfes, oder endlich aus der sorgfältigen Prüfung ihrer Reactionen bestimmt haben.

In dieser Hinsicht kann man die organischen Stoffe eintheilen in Säuren, Basen, flüchtige und fixe neutrale Körper. Diese vier Abtheilungen erheischen die Anwendung verschiedener analytischer Methoden, die wir hier nun näher beschreiben wollen. Zugleich soll auch das Verfahren angegeben werden, welches man zur Austreibung desjenigen Wassers anwendet, welches den Substanzen entzogen werden kann, ohne daß sie eine chemische Veränderung erleiden; es muß dasselbe vorher weggeschafft werden, weil es leicht Irrthum veranlassen kann.

2923. Bei den Säuren bemerkt man hinsichtlich des Wassers sehr verschiedene Eigenschaften; im Allgemeinen aber darf man behaupten, daß sie fast alle Wasser enthalten. In einigen findet man Krystallisationswasser, welches

$\frac{288}{(1+0{,}00375 \times 13{,}5^\circ)}$ = 274 Volum Luft von 0,760 und 0°

274 × 0,0012991 = 0,3559 Grm. Luft.

Das Gewicht des Dampfes wird sonach seyn 0,3559 + [illegible] oder = 1,0639.

Das Volum dieses Dampfes wird auf folgende Weise [be]rechnet. Die durchs Thermometer bestimmte Temperatur [w]ar 244°, allein aus den Versuchen von Dulong und Pe[t]it weiß man, daß diese scheinbare Temperatur sich auf 239 [w]irkliche oder Luftthermometer-Grade reduzirt. Die näm[lic]hen Physiker haben gezeigt, daß bei dieser Temperatur, [we]nn man von 0° ausgeht, das Glas sich um 1/35000 sei[ne]s Volums für jeden Thermometergrad ausdehnt. Das Vo[lum] des Ballons war demnach im Augenblick des Zuschmel[zens] 295 + $\frac{295 \times 239}{35000}$ = 297 Kub. Centimeter [wel]ches das Volum des Dampfes bei 239° und bei 0,742 M. [D]druck ist.

Das korrigirte Volum würde also seyn:

$$\frac{297 \times 0{,}742}{0{,}760} = 290 \text{ bei } 0{,}760$$

$$\frac{290}{1+(0{,}0037\text{ M.} \times 5239)} = 153{,}5 \text{ bei } 0^\circ \text{ und } 0{,}760 \text{ M.}$$

Folglich wiegen, nach jeder angebrachten Korrektion, [153,5] Kub. Centimeter Kampherdampf 1,0639 Grm., wenn die [Te]mperatur zu 0° und der Druck 0,760 angenommen wird. [Hier]aus ergiebt sich wieder

[153],5 : 1000 = 1,0639 : x folglich x = 6,930 oder Gew. des Liters.

[6,]930 : x = 1,2991 : 1 „ „ x = 5,337 oder Dichtigkeit verglichen mit der Luft.

Nach der Analyse und dem früher angegebenen Atom[ge]wicht würde man also haben:

40	Vol.	Kohlenstoff =	16,8640
32	„	Wasserstoff =	2,2016
2	„	Sauerstoff =	2,2052

$$\frac{21{,}2708}{4} = 5{,}3177$$

wägens Feuchtigkeit; in diesem Falle muß man durch se
schnelles Wägen diese Veranlassung zu einem Fehler zu v
meiden suchen. Gewöhnlich wägt man das Salz in de
selben Schälchen, in welchem die Zersetzung vorgenomm
werden soll. Diese kann auf verschiedene Weise gescheh
während die Resultate doch ziemlich mit einander überei
stimmen. Berzelius bringt die Substanz in ein Uhrgla
welches man gelinde über der Weingeistlampe erhitzt. D
organische Salz fängt nun Feuer, sobald es einen gewiss
Hitzgrad erreicht hat, und brennt dann wie Zunder, so d
man selbst die Lampe wegnehmen kann, sobald nur an
gend einem Punkt die Entzündung stattgefunden hat. A
diese Weise geschieht sie langsam und ohne daß etwas h
ausgeschleudert werden könnte. Wollte man während d
Verbrennung auch die Weingeistlampe gleichzeitig noch a
wenden, so würde leicht durch das allzurasche Verbrenn
ein Theil des Rückstandes herausgeworfen werden könne
Ist die Verbrennung beendigt, so besteht der Rückstand a
Bleioxyd und metallischem Blei. Man wägt ihn nun u
übergießt ihn mit reiner Essigsäure, welche das Oxyd a
löst. Das rückständige Blei wird ausgesüßt, getrocknet u
gewogen. Berechnet man die ihm entsprechende Oxydmeng
und addirt sie zu dem in der Essigsäure aufgelösten, so e
hält man die Gesammtmenge von Bleioxyd und daraus lä
sich dann leicht das Gewicht der organischen Säure bere
nen, die damit verbunden war.

Man kann auch das Bleioxyd in schwefelsaures B
verwandeln, und darf dann nur das Bleisalz in einer dü
nen Platinschale wägen. Dann übergießt man dasselbe m
Alkohol, dem man etwas mehr Schwefelsäure zusetzt als z
Zersetzung des Salzes erforderlich ist. Hierauf zündet m
den Alkohol an, und läßt ihn ganz abbrennen; die hie
durch erzeugte Hitze bewirkt eine Zersetzung des Salze
wobei dann fast immer auch die Säure selbst verbrenn
Mittelst eines Löthrohrs dirigirt man die Flamme ein
Weingeistlampe in das Schälchen, um die Zersetzung zu b
endigen, oder um den Ueberschuß an Schwefelsäure zu v
jagen. Verfährt man hierbei mit der nöthigen Vorsicht,

Einige Chemiker ziehen das essigsaure Blei dem salpetersauren vor; andere bringen die organische Säure mit einer Auflösung von Drittel essigsaurem Blei zusammen. Diese Methoden können allerdings in gewissen Fällen sehr zweckmäßig seyn, allein im Allgemeinen muß man immer durch vorläufige Versuche die Natur der Reagenzien zu bestimmen suchen, welche für jede besondere Säure sich am besten eignen.

2926. Es giebt nur sehr wenig Fälle, wo die Säure mit dem Bleioxyd ein neutrales lösliches Salz bildet. Die Bereitung unterliegt in diesem Falle keiner Schwierigkeit, und fast immer verliert dann das Salz bei 120° seinen ganzen Wassergehalt.

Man kann das Austrocknen dieser Salze sehr beschleunigen, wenn man sie neben einer Schale mit konzentrirter Schwefelsäure unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt. Thut man das Bleisalz in eine Röhre, welche man in ein Sandbad von 120° Wärme steckt und bringt das Ganze unter den Rezipienten, so findet das Austrocknen eben so vollkommen statt, als es ausserdem erst nach Verlauf von mehreren Stunden der Fall seyn könnte. Hält das Salz noch Wasser zurück, so läßt sich annehmen, daß dieses durch kein anderes Mittel sich fortschaffen läßt. Statt der Luftpumpe kann man auch einen Strom trockne Luft anwenden. Die Figuren zeigen die einfachste Einrichtung, welche man dem Apparat, in dem sehr häufig vorkommenden Fall geben kann, wo sichs um Austrocknung eines zu analysirenden organischen Körpers handelt. Die Apparate bedürfen keiner weitern Erklärung. Man sieht sogleich, daß man mittelst des Hahnes oder des Hebers a, Luft durch die Röhre b strömen lassen kann, welche die Substanz enthält und in einem Marienbad sich befindet, das bis 100, 120 oder selbst bis 150° erhitzt werden kann; die Luft strömt dann, nachdem sie eine Röhre mit Chlorcalcium passirt hat, ganz trocken hinein.

2927. Sobald das Bleisalz trocken ist, wägt man schnell ein oder zwei Grammen, die man zur Analyse bestimmt. Zuweilen absorbiren diese Produkte sogar während des Ab-

wägens Feuchtigkeit; in diesem Falle muß man durch sehr schnelles Wägen diese Veranlassung zu einem Fehler zu vermeiden suchen. Gewöhnlich wägt man das Salz in demselben Schälchen, in welchem die Zersetzung vorgenommen werden soll. Diese kann auf verschiedene Weise geschehen, während die Resultate doch ziemlich mit einander übereinstimmen. Berzelius bringt die Substanz in ein Uhrglas, welches man gelinde über der Weingeistlampe erhitzt. Das organische Salz fängt nun Feuer, sobald es einen gewissen Hitzgrad erreicht hat, und brennt dann wie Zunder, so daß man selbst die Lampe wegnehmen kann, sobald nur an irgend einem Punkt die Entzündung stattgefunden hat. Auf diese Weise geschieht sie langsam und ohne daß etwas herausgeschleudert werden könnte. Wollte man während der Verbrennung auch die Weingeistlampe gleichzeitig noch anwenden, so würde leicht durch das allzurasche Verbrennen ein Theil des Rückstandes herausgeworfen werden können. Ist die Verbrennung beendigt, so besteht der Rückstand aus Bleioxyd und metallischem Blei. Man wägt ihn nun und übergießt ihn mit reiner Essigsäure, welche das Oxyd auflöst. Das rückständige Blei wird ausgesüßt, getrocknet und gewogen. Berechnet man die ihm entsprechende Oxydmenge, und addirt sie zu dem in der Essigsäure aufgelösten, so erhält man die Gesammtmenge von Bleioxyd und daraus läßt sich dann leicht das Gewicht der organischen Säure berechnen, die damit verbunden war.

Man kann auch das Bleioxyd in schwefelsaures Blei verwandeln, und darf dann nur das Bleisalz in einer dünnen Platinschale wägen. Dann übergießt man dasselbe mit Alkohol, dem man etwas mehr Schwefelsäure zusetzt als zur Zersetzung des Salzes erforderlich ist. Hierauf zündet man den Alkohol an, und läßt ihn ganz abbrennen; die hierdurch erzeugte Hitze bewirkt eine Zersetzung des Salzes, wobei dann fast immer auch die Säure selbst verbrennt. Mittelst eines Löthrohrs dirigirt man die Flamme einer Weingeistlampe in das Schälchen, um die Zersetzung zu beendigen, oder um den Ueberschuß an Schwefelsäure zu verjagen. Verfährt man hierbei mit der nöthigen Vorsicht, so

ist die Masse bald so trocken, daß man die Schale unten erhitzen kann, ohne daß vielleicht etwas davon herausgeschleudert werden könnte. Sollte das rückständige Bleisulphat nicht weiß seyn, so fängt man die Operation aufs Neue an und dann bekommt man ein sehr weißes und reines Salz, dessen Gewicht man nun bestimmen kann. Ist die zu bestimmende Säure flüchtig, so darf man nicht mehr Alkohol nehmen, als bloß zur Benetzung der Substanz nöthig ist, wodurch diese dann an allen Punkten leichter von der Schwefelsäure angegriffen wird.

Durch diese Versuche findet man das Verhältniß, in welchem die Säure sich mit Bleioxyd verbindet, und durch einen Proportionalansatz findet man daraus die Säuremenge, welche einem Atom Bleioxyd entspricht; diese Menge ist dann das Atomgewicht der Säure, oder wenigstens ein Multiplum oder Submultiplum dieses Gewichtes.

Kennt man das Gewichtsverhältniß, in welchem der organische Körper in dem Bleisalze vorhanden ist, so kann man dieses letztere mittelst Kupferoxyd, gerade wie eine organische Substanz selbst, analysiren.

Das Bleioxyd erleidet bei dieser Analyse keine Veränderung und muß als eine fremdartige Substanz betrachtet werden, deren Wirkung sich nur auf Verminderung des Gewichtes der analysirten Substanz beschränkt. Ist nun das Gewichtsverhältniß der Elemente bekannt, aus welchen die organische Säure besteht, so sucht man die Atomzahl, durch welche jedes dieser Elemente repräsentirt wird. Man bestimmt dann die Summe des Gewichts dieser vereinigten Atome und findet, wenn der Versuch gelungen, daß sie gleich dem schon bestimmten Atomgewicht ist, oder wenigstens in einem einfachen Verhältniß zu ihm steht.

Einige weiter unten aufzuführende Beispiele werden einen richtigen Begriff von der Anwendung dieses Verfahrens geben, das sich nicht allein auf alle Säuren, sondern nach Berzelius auch auf viele andere organische Substanzen anwenden läßt, welche, obschon sie alle Eigenschaften eines neutralen Körpers besitzen, doch die Fähigkeit haben, sich in bestimmten Verhältnissen mit Bleioxyd zu ver-

binden. Hierher gehören der Zucker, das Gummi und viele andere Körper.

2928. Sobald man findet, daß die entwässerte Säure, und diejenige, welche im Bleisalze existirt, auf gleiche Weise zusammengesetzt sind, so muß man fürchten, daß das Salz selbst Wasser zurückgehalten hat. In diesem Falle muß man dann das Silbersalz bereiten und analysiren.

Ist dieses unlöslich, so erhält man es leicht, indem man eine Auflösung von neutralem Silbernitrat tropfenweise in eine ganz neutrale Auflösung des organischen Kali- oder Natronsalzes gießt. Das wohl ausgewaschene und getrocknete Salz kann sodann analysirt werden.

Ist dagegen das Silbersalz auflöslich, so bereitet man es, indem man die Säure direkte mit wasserhaltigem Silberoxyd oder kohlensaurem Silber zusammenbringt. Oft ist es schon hinreichend, wenn man in eine neutrale, etwas koncentrirte Auflösung von salpetersaurem Silber eine ebenso koncentrirte Auflösung der organischen Säure gießt, die mit einer alkalischen Basis gesättiget ist. Nach einiger Zeit krystallisirt das organische Salz und wird durch Dekantiren von der Mutterlauge gesondert, dann auf ungeleimtem Papier getrocknet.

Enthält das Silbersalz eine flüchtige Säure, so darf es nicht mittelst Wärme getrocknet werden. In diesem Falle kann man es leicht mit Hilfe der Luftpumpe entwässern, oder indem man es einige Tage lang neben eine Schale mit konzentrirter Schwefelsäure unter eine Glocke stellt.

Ist das Silbersalz trocken, so läßt es sich schon sehr leicht bloß durch Zersetzung in der Hitze analysiren. Der Rückstand ist metallisches Silber. Man macht diese Analyse in einem kleinen Porzellan-Tiegel, der zuvor genau tarirt worden. Das Salz wird darin gewogen, hierauf mit dem Tiegel nach und nach erhitzt, und wenn die Säure verbrannt ist, steigert man die Hitze bis zur Rothglut, um die etwa noch vorhandenen Spuren von Kohle zu zerstören. Der Verlust giebt nun das Gewicht der Säure und des in der Basis enthaltenen Sauerstoffs. Da man das Gewicht des

silbers kennt, so berechnet man daraus seinen Sauerstoffgehalt, der Gewichtsrest drückt dann die Säuremenge aus.

Endlich schreitet man zur Elementaranalyse des Silbersalzes, und verfährt ganz so wie beim Bleisalz, wodurch man in den Stand gesetzt wird, die Resultate beider Analysen mit einander zu vergleichen.

2929. Streng genommen kann eine Säure selbst noch etwas Wasser zurückhalten, wenn sie mit Silberoxyd verbunden ist, und in diesem Falle giebt es nur zwei Methoden, um ihre wahre Natur auszumitteln. Man weiß, daß die Aetherarten, welche mittelst organischer Säuren gebildet werden, nur ein Atom Wasser enthalten. Man weiß auch ferner, daß der nämliche Fall bei den neutralen getrockneten Salzen statt findet, welche diese Säuren mit dem Ammoniak bilden.

Nun ist es aber nicht immer leicht ausführbar, Aether mit diesen Säuren zu erzeugen; in dem Falle jedoch, wo dieß leicht geht, nimmt man stets seine Zuflucht zu dieser Art von Kontrolle. Die Analyse des Aethers geschieht ganz so wie die irgend einer andern organischen Substanz und seine stöchiometrische Formel läßt sich immer durch

$$A + H^8 C^8 + H^2 O$$

ausdrücken, wenn man nämlich unter A die Formel der als wasserfrei angenommenen Säure versteht.

Läßt sich kein Aether darstellen, so untersucht man das Ammoniaksalz, was jedoch nicht immer leicht ist, denn viele dieser Verbindungen gehen sehr leicht in saure Salze über, und krystallisiren selbst nur in diesem Zustand.

Eine mit möglichster Genauigkeit ausgeführte Arbeit über die Ammoniaksalze der organischen Säuren wäre aus diesem Grunde ein äußerst nützlicher und wünschenswerther Beitrag zur organischen Chemie.

So lange bis man nun die Gesetze näher kennt, nach welchen diese Säuren sich mit Ammoniak verbinden, muß man stets nur neutrale Salze zu erzeugen suchen, diese dann unter dem Recipienten der Luftpumpe entwässern, dafür sorgen, daß sie ihre Neutralität beibehalten, und dann gerade wie eine andere stickstoffhaltige Substanz analysiren.

unreinigt wäre, sich dieser im Gefäße festsetzen und das Gewicht des Dampfes scheinbar vermehren würde. Produkte, die rein genug sind, um ziemlich genaue analytische Resultate zu geben, können daher aus dem angeführten Grunde noch bei dieser Art von Versuchen sehr zweifelhafte Resultate geben; weshalb man hierzu nur absolut reine Stoffe anwenden kann.

Ich werde nun die Apparate, welche ich seit geraumer Zeit anwende, näher beschreiben, und die Vorsichtsmaaßregeln angeben, welche mir unter verschiedenen obwaltenden Umständen nöthig zu seyn schienen; zugleich werde ich die von Mitscherlich bei diesem Verfahren eingeführte Modifikation erwähnen. Diese bestehen vorzüglich darin, daß man statt der Ballone cylindrische Röhren nimmt, welche an einem Ende spitzig ausgezogen sind. Da die Anwendung dieser Röhren besonders geformte Kessel erfordert, so habe ich mich nie derselben bedient. Ich bin übrigens fest überzeugt, daß die Dichtigkeitsbestimmung der Dämpfe so leicht ist, daß bald jeder, etwas sorgfältig arbeitende Chemiker sich dieses Verfahrens bedienen wird, um die Analyse der flüchtigen Körper dadurch zu prüfen. Man muß also diese Operation so einfach als möglich lassen, und sie recht praktisch machen, so daß man sie mit einem gewöhnlichen Kessel und einigen Stücken Eisendraht leicht ausführen kann. So verfuhr ich gleich anfangs und behielt dasselbe Verfahren bis jetzt immer bei, weil ich nie die Absicht hatte, einen Apparat mehr für die physikalischen Kabinette zu erfinden, sondern, weil ich den Chemikern ein einfaches und vorzüglich praktisches und doch genaues Verfahren an die Hand geben wollte. Die Röhren bieten übrigens den bedeutenden Nachtheil dar, daß sie zu wenig Gas aufnehmen, wenn man sie nicht von starkem Durchmesser nimmt, in welchem Falle sie wiederum schwer in eine Spitze ausgezogen werden können; wollte man dagegen sehr lange Röhren vorziehen, so erforderten diese kostspielige und unbequem zu handhabende Apparate.

2935. Um die Dichtigkeit eines Dampfes zu bestimmen, muß man, um für jeden möglichen Fall gerüstet zu seyn, folgende Apparate vorräthig haben:

urch welche die Substanzen verändert werden, und dann die erzeugten Produkte aufs Sorgfältigste untersuchen. Man kann wohl im Allgemeinen behaupten, daß, indem man diese Art von Verbindungen der Einwirkung von Basen oder Säuren aussetzt, man fast immer neue Körper erzeugt, deren Atomgewicht bestimmbar ist, und die zu dem ersten Körper in so einfacher Beziehung stehen, daß sein eigenes Atomgewicht sehr sicher daraus gefunden werden kann.

Will man nur einen Schritt in der organischen Analyse thun, so begnügt man sich mit den ersten rohen Formeln. Bestimmt man aber das Atomgewicht durch zweckmäßige Versuche, so ist dieß der zweite, weit wichtigere Schritt. Gewähren aber diese stöchiometrischen Formeln Aufschlüsse, mit deren Hilfe man viele Erscheinungen in Verbindung mit einander bringen, und neue Resultate voraus bestimmen kann, so darf man behaupten, daß sich die organische Chemie, wenigstens in dieser Hinsicht, zu dem Range einer eigentlichen Wissenschaft erhoben hat. Diesen dritten Gesichtspunkt wollen wir nun in dem folgenden Kapitel gehörig zu würdigen versuchen.

Hals zusammen, und das erweichte Glas wird dicker. Sobald dieß in hinreichendem Grade stattgefunden, zieht man den Hals zu einer langen Haarröhre aus, und krümmt diese schnell so, daß die gebogene Röhre einen rechten Winkel mit der vorigen Richtung des Halses bildet. Die Figuren stellen die verschiedenen Epochen dieser übrigens sehr einfachen Operation dar.

Man ritzt den Hals in a mit einem scharfen Flintenstein und zieht etwas daran, damit die Röhre an der mit dem Stein bezeichneten Stelle glatt abbricht. Hierauf prüft man das haarröhrchenförmige Ende des Halses mit einem Löthrohr: erweicht es leicht, so läßt sich der Kolben ohne Schwierigkeit zuschmelzen, und kann also angewendet werden.

Es trifft sich zuweilen, und besonders bei solchen Ballonen, welche lange an feuchten Orten gelegen sind, daß das Glas schuppig wird, wenn man es vor der Lampe erhitzt. Außerdem kann sich das Glas auch entglasen und erhärtet dann. Zuweilen enthalten die Ballone auch etwas Blei, welches entweder absichtlich beigemengt worden, oder nur durch bleihaltiges Scherbenglas zufällig hinzugekommen ist. In diesen drei Fällen schmilzt das Glas schlecht vor dem Löthrohr und die Spitze ist dann schwer zuzuschmelzen. Es ist deshalb sehr anzurathen, das Glas vorher zu probiren, wenn man nicht Gefahr laufen will, einen Versuch zu machen, der erst am Ende der Operation misglücken könnte.

Ist der zu einer Spitze ausgezogene Ballon trocken und enthält er Luft, welche man im allgemeinen als trocken ansehen kann, ohne daß ein bedeutender Fehler daraus erwächst, so bringt man ihn auf die Wage mit offner Spitze. Hat man eine Luftpumpe, so ist es besser, ihn zuvor mit sehr trockner Luft zu füllen. Man bringt den Ballon unter die Luftpumpe, pumpt die Luft aus und läßt dann wieder Luft hineintreten, welche zuvor durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre strömen muß. Wiederholt man dieselbe Operation zwei bis dreimal, so kann man die im Ballon enthaltene Luft vollkommen trocken erhalten. Hierauf bringt man nun den noch offnen Ballon auf die Waage und wägt ihn

ist zu Gebote stehenden Mittel nicht beseitigt werden können.

Einige Chemiker z. B. behaupten, daß die organischen Körper bloß aus Elementen beständen, und nicht erst aus der Vereinigung einfacher präexistirender Verbindungen der Elementarstoffe hervorgegangen seyen; diese Chemiker nehmen diese Theorie der Mischung bloß bei unorganischen Körpern an; andere wiederum läugnen bei allen Verbindungen diese präexistirende Anordnung des kleinsten Theilchen (Moleküle). So z. B. betrachten die Erstern das schwefelsaure Kali als eine Verbindung, bestehend aus Kali und Schwefelsäure, während sie nicht zugeben, daß der Alkohol aus Kohlenwasserstoff und Wasser zusammengesetzt ist. Die andern gehen noch weiter und behaupten, sowohl der Alkohol als die Schwefelsäure enthielten nur die Elemente der binären Verbindungen, aus denen man sich diese Körper gewöhnlich zusammengesetzt denkt *).

Die ganze Chemie ist gegenwärtig auf den zwischen den Körpern statt findenden Gegensatz gegründet, welcher so bewunderungswürdig mit den elektrischen Erscheinungen übereinstimmt. Durch die Annahme, daß die Kraft, welche chemische Verbindungen erzeugt, identisch mit der Elektrizität sey, lassen sich so viele chemische Thatsachen erklären, daß es auch leicht natürlich ist, anzunehmen, daß eine chemische Verbindung nur zwischen zwei mit entgegengesetzten Elektrizitäten begabten Körpern statt haben kann; sei es nun, daß man einfache Körper oder Verbindungen mit einander in Berührung bringt. Alle in dem Gebiete der unorganischen Chemie aufgestellte Theorien beruhen auf dieser allgemeinen Ansicht.

Da man einerseits diese Grundlage der Mineralchemie, welche ich auf die organische Chemie überzutragen mich so sehr bestrebe, noch in Frage stellt, oder, wenn man sie auch für die Verbindungen in der leblosen Natur zugiebt, doch

*) Somit bestände der Alkohol aus einer einfachen ternären Verbindung von Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff und ebenso das schwefelsaure Kali aus Sauerstoff, Schwefel und Kalium. D. U.

des Ballons ununterbrochen in die Flüssigkeit, begießt denselben dann mit etwas Schwefeläther und bläst darauf, um die Verdampfung desselben zu beschleunigen. Die Absorption erfolgt dann schnell und die Flüssigkeit steigt in den Ballon.

Operirt man dagegen mit einer Substanz, deren Schmelzpunkt etwas höher ist, so erstarrt diese im Hals so bald sie eindringt und hindert die weitere Absorption. Um diesem Uebelstand zu begegnen, faßt man den Ballon mit einer Zange und erhitzt ihn auf Kohlenfeuer, so daß auch die Haarröhre an der Spitze heiß wird. Taucht man hierauf die Spitze in die flüssige Substanz, so steigt diese in derselben hinauf, ohne wieder zu erstarren, und gelangt in den Bauch des Ballons, in welchen man die erforderliche Menge eintreten läßt. Sobald dieß geschehen ist, setzt man den Ballon in das heiße Bad, in welchem der Versuch beendigt wird. Kocht die Substanz unter 80°, so wendet man hierzu Wasser an; Oel dagegen, wenn sie unter 200° kocht, und endlich das Rose'sche Metallgemisch, wenn der Körper einen noch höhern Siedepunkt hat. Es ist selbst möglich, die Temperatur mit einem fetten Oelbad bis auf 300° zu bringen; allein dann muß man den Versuch im Freien machen, um jede Feuersgefahr zu vermeiden. Wendet man diese Vorsichtsmaaßregel an, so kann man bei organischen Substanzen die leichtflüssige Legirung entbehren.

Im Allgemeinen muß das Bad mindestens 20° oder besser noch 30 bis 40° über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden können. Die Erfahrung lehrt, daß wenn man es bei 8 bis 10° über jenen Siedepunkt bewenden läßt, so ist die gefundene Dichtigkeit etwas zu groß. Der Irrthum könnte dann ein Zwanzigstel oder ein Dreißigstel betragen, da das Gesetz von Mariotte oder Gay-Lussac dann nicht mehr strenge Anwendung bei Dämpfen findet, wenn diese bei einer Temperatur bestimmt werden, welche ihrem Verdichtungspunkt sehr nahe liegt. Erhöht man die Temperatur aber 20 oder 30° darüber, so wird die Dichtigkeit sehr genau gefunden.

2938. Man befestigt den Ballon einfach in einem Bad, welches in einem gußeisernen Kessel sich befindet. Ich nehme z. B. einen starken eisernen Triangel, dessen Arme in S Form gekrümmt sind. Der Ballon wird auf dem Triangel gelegt, und mit drei Eisendrähten darauf befestigt, die man über den Ballon zusammendreht, so daß derselbe nicht verrückt werden kann. Man taucht nun den Triangel in den Kessel und erhält ihn darin durch drei Bleigewichte, welche man an die drei Arme hängt. Ein in das Bad gestecktes Thermometer zeigt die Temperatur an. Man kann schon zuvor den Kessel über das Feuer setzen, so daß die Temperatur des Bades auf 40 bis 50° steigt. Taucht man nun das Dreieck nebst Ballon schnell hinein, so hat man nichts zu fürchten. Man verstärkt das Feuer nach Bedürfniß, bis endlich der Siedepunkt der Substanz erreicht ist.

Operirt man mit einem Wasserbad, so läßt man dieses kochen und erhält es in dieser Temperatur wenigstens zehen Minuten lang, ehe man den Ballon verschließt. In dem Augenblick, wenn der Siedepunkt der Substanz erreicht ist, sieht man aus der Oeffnung den Dampf stoßweise entweichen, bald aber bildet derselbe einen kontinuirlichen Strom. Ist endlich die überschüssige Flüssigkeit aus dem Ballon herausgetrieben, und es befindet sich nur noch Dampf in demselben, so hört das Ausströmen von Dampf fast auf, so daß nur von Zeit zu Zeit noch kleine Portionen davon herausgetrieben werden, und zwar in dem Maaße, als die noch höher steigende Temperatur den Dampf ausdehnt.

Ist endlich die Temperatur auf 100° gelangt und erhält sich auf diesem Punkte, so entbindet sich nach einigen Minuten nichts mehr. Man thut jedoch besser, das Wasser noch kurze Zeit im Sieden zu erhalten, damit man gewiß ist, daß im ganzen Apparat die Temperatur gleichmäßig ist. Den Ballon schmelze ich mit einem Löthrohr und einer einfachen Alkohollampe zu. Letztere besteht aus einer Glasröhre, in der ein Docht sich befindet, und die man mit einem 10 bis 12 Centimeter langen eisernen Stiel hält. Es läßt sich hierbei weder ein Wachs- oder Talglicht anwenden, da diese durch den aus dem Ofen emporsteigenden heißen Luftstrom

schmelzen würden, wodurch der Docht in Unordnung gerie-the, so daß das Zuschmelzen nur äußerst schwierig wäre. Mittelst der kleinen Lampe, unter welche man eine Kohlenschaufel setzt, die als Schirm das Aufsteigen des heißen Luftstroms hindert, damit die Flamme nicht gestört wird, schmelzt man die Mündung des Ballons augenblicklich zu. Sobald die Spitze geschlossen zu seyn scheint, bläst man darauf, um sie abzukühlen und gewiß zu seyn, daß sie fest zu ist. Der Dampf verdichtet sich und bildet eine Flüssigkeitssäule, welche durch die Kapillaranziehung in dem Ende der Röhre fest gehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlossen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht.

2939. Hat man es mit einer Substanz zu thun, welche die Anwendung eines Oelbades erheischt, so ist mehr Vorsicht nöthig, um die Gewißheit zu erlangen, daß die Temperatur des Bades mit der des Dampfes genau übereinstimmt. Es ist begreiflich, daß, wenn die Temperatur des Bades schnell steigt, das Oel stets heißer seyn wird, als der Dampf, der seine Wärme erst vom Bad selbst empfängt. Dieses zeigt sich jedoch nicht, wenn man ein Bad von konstanter Temperatur nimmt, wie z. B. siedendes Wasser; denn sobald dieses längere Zeit kocht, kann man versichert seyn, daß endlich ein Gleichgewicht der Temperatur in allen Theilen des Apparates eingetreten ist. Vergleicht man beide Fälle, so findet man leicht das einzige Mittel, welches sich zur Vermeidung dieses nachtheiligen Umstandes beim Oelbad anwenden läßt.

Hat man nämlich die Temperatur so weit gesteigert, daß sie sich bis auf 15 oder 20° dem Punkte nähert, auf welchem sie fest stehen bleiben soll, so verschließt man alle Ausgänge des Ofens, um das Feuer zu ersticken, wodurch nun die Temperatur schon langsamer steigt. Ist man endlich nur noch 5 oder 6° von dem bestimmten Temperaturgrade entfernt, so nimmt man das Feuer aus dem Ofen. Nunmehr steigt die Temperatur sehr langsam und es wird allmählig ein Gleichgewicht derselben zwischen dem Oel und Dampf hergestellt. Hat man den gesuchten Hitzgrad erreicht, so schmelzt man den Ballon zu, und in demselben Momente

estimmt man auch die durch das Thermometer angezeigte Temperatur nebst dem Luftdruck, welcher gewöhnlich nicht Zeit hatte sich zu verändern.

2940. Sobald man den Kessel vom Feuer genommen hat, nimmt man auch den Triangel nebst dem Ballon heraus läßt diesen abtropfen und erkalten. Hierauf macht man den Ballon los und trocknet ihn aufs Sorgfältigste ab. Nachdem er trocken und erkaltet ist, wird er gewogen, und die Zunahme oder der Verlust an Gewicht genau bestimmt.

Man taucht hierauf die Spitze des Ballons in Quecksilber und bricht sie ab, nachdem man dieselbe zuvor unter Quecksilber mit einem Flintenstein geritzt hat. Das Quecksilber tritt nun in den Ballon und erfüllt ihn, wenn die Substanz alle Luft aus dem Kolben herausgetrieben hat. Im entgegengesetzten Fall bleibt noch Luft in demselben, die man in Rechnung nimmt. War wirklich Luft vorhanden, so hat dieß auf den Versuch keinen anderen Einfluß, als wenn man einen kleineren Ballon angewendet hätte, der gerade um so viel kleiner gewesen wäre, als das in dem größeren Ballon zurückgebliebene Luftvolum beträgt. Um dieses Luftvolum zu messen, bricht man nach und nach mittelst eines Zängchens den haarröhrchenförmigen Hals des Ballons unter dem Quecksilber selbst ab, und fährt so lange mit dem Abbrechen fort, bis der Hals anfängt weiter zu werden. Unterließe man dieses Erweitern der Oeffnung, so könnte man unmöglich die Luft umleeren und messen.

Indem man den Ballon unter einer kleinen Glocke umstürzt, sammelt man die Luft und bringt dieselbe nun über Wasser. Hier kann man sie in eine graduirte Glasröhre umleeren und genau messen, wobei man die Temperatur des Wassers genau bemerkt. Ist der Versuch wohl gelungen, so t man selten mehr als zwei bis drei Kubikcentimeter Luft rig, ja bisweilen nur einen halben Kub. Centimeter oder h weniger.

Um den Gesammtinhalt eines Ballons zu finden, gießt n das darin befindliche Quecksilber in eine enge graduirte ocke. Man kann auch nöthigenfalls das Quecksilber ausren und den Ballon mit Wasser füllen und wägen, wo:ch man den Inhalt noch genauer bestimmen könnte.

schmelzen würden, wodurch der Docht in Unordnung geriethe, so daß das Zuschmelzen nur äußerst schwierig wäre. Mittelst der kleinen Lampe, unter welche man eine Kohlenschaufel setzt, die als Schirm das Aufsteigen des heißen Luftstroms hindert, damit die Flamme nicht gestört wird, schmelzt man die Mündung des Ballons augenblicklich zu. Sobald die Spitze geschlossen zu seyn scheint, bläst man darauf, um sie abzukühlen und gewiß zu seyn, daß sie fest zu ist. Der Dampf verdichtet sich und bildet eine Flüssigkeitssäule, welche durch die Kapillaranziehung in dem Ende der Röhre fest gehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlossen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht.

2939. Hat man es mit einer Substanz zu thun, welche die Anwendung eines Oelbades erheischt, so ist mehr Vorsicht nöthig, um die Gewißheit zu erlangen, daß die Temperatur des Bades mit der des Dampfes genau übereinstimmt. Es ist begreiflich, daß, wenn die Temperatur des Bades schnell steigt, das Oel stets heißer seyn wird, als der Dampf, der seine Wärme erst vom Bad selbst empfängt. Dieses zeigt sich jedoch nicht, wenn man ein Bad von konstanter Temperatur nimmt, wie z. B. siedendes Wasser; denn sobald dieses längere Zeit kocht, kann man versichrt seyn, daß endlich ein Gleichgewicht der Temperatur in allen Theilen des Apparates eingetreten ist. Vergleicht man beide Fälle, so findet man leicht das einzige Mittel, welches sich zur Vermeidung dieses nachtheiligen Umstandes beim Oelbad anwenden läßt.

Hat man nämlich die Temperatur so weit gesteigert, daß sie sich bis auf 15 oder 20° dem Punkte nähert, auf welchem sie fest stehen bleiben soll, so verschließt man alle Ausgänge des Ofens, um das Feuer zu ersticken, wodurch nun die Temperatur schon langsamer steigt. Ist man endlich nur noch 5 oder 6° von dem bestimmten Temperaturgrade entfernt, so nimmt man das Feuer aus dem Ofen. Nunmehr steigt die Temperatur sehr langsam und es wird allmählig ein Gleichgewicht derselben zwischen dem Oel und Dampf hergestellt. Hat man den gesuchten Hitzgrad erreicht, so schmelzt man den Ballon zu, und in demselben Momente

bestimmt man auch die durch das Thermometer angezeigte Temperatur nebst dem Luftdruck, welcher gewöhnlich nicht Zeit hatte sich zu verändern.

2940. Sobald man den Kessel vom Feuer genommen hat, nimmt man auch den Triangel nebst dem Ballon heraus läßt diesen abtropfen und erkalten. Hierauf macht man den Ballon los und trocknet ihn aufs Sorgfältigste ab. Nachdem er trocken und erkaltet ist, wird er gewogen, und die Zunahme oder der Verlust an Gewicht genau bestimmt.

Man taucht hierauf die Spitze des Ballons in Quecksilber und bricht sie ab, nachdem man dieselbe zuvor unter Quecksilber mit einem Flintenstein geritzt hat. Das Quecksilber tritt nun in den Ballon und erfüllt ihn, wenn die Substanz alle Luft aus dem Kolben herausgetrieben hat. Im entgegengesetzten Fall bleibt noch Luft in demselben, die man in Rechnung nimmt. War wirklich Luft vorhanden, so hat dieß auf den Versuch keinen anderen Einfluß, als wenn man einen kleineren Ballon angewendet hätte, der gerade um so viel kleiner gewesen wäre, als das in dem größeren Ballon zurückgebliebene Luftvolum beträgt. Um dieses Luftvolum zu messen, bricht man nach und nach mittelst eines Zängchens den haarröhrchenförmigen Hals des Ballons unter dem Quecksilber selbst ab, und fährt so lange mit dem Abbrechen fort, bis der Hals anfängt weiter zu werden. Unterließe man dieses Erweitern der Oeffnung, so könnte man unmöglich die Luft umleeren und messen.

Indem man den Ballon unter einer kleinen Glocke umstürzt, sammelt man die Luft und bringt dieselbe nun über Wasser. Hier kann man sie in eine graduirte Glasröhre umleeren und genau messen, wobei man die Temperatur des Wassers genau bemerkt. Ist der Versuch wohl gelungen, so hat man selten mehr als zwei bis drei Kubikcentimeter Luft übrig, ja bisweilen nur einen halben Kub. Centimeter oder noch weniger.

Um den Gesammtinhalt eines Ballons zu finden, gießt man das darin befindliche Quecksilber in eine enge graduirte Glocke. Man kann auch nöthigenfalls das Quecksilber ausleeren und den Ballon mit Wasser füllen und wägen, wodurch man den Inhalt noch genauer bestimmen könnte.

lich wieder auf den Ursprung der Körper gegründet ist, und durchaus in keiner Beziehung zu ihrer Natur selbst steht. Vergeblich suchte ich nach einer andern Definition, und gerade weil ich nicht im Stande war, eine bessere zu finden, drängte sich mir die Ueberzeugung auf, daß die organische Chemie von der unorganischen durchaus nicht wohl getrennt werden kann. Denn man wird doch nicht im Ernste behaupten wollen, daß das Cyan und der Kohlenwasserstoff, welche beide einzig und allein immer nur bei der Zersetzung organischer Stoffe zum Vorschein kommen, der Mineralchemie angehörende Produkte seyen, während die Sauerkleesäure, der Alkohol, der Aether, die Schwefelweinsäure, der Harnstoff organische Substanzen wären? Ich suche vergebens nach einem Unterschiede, welcher diese Körper von einander zu trennen vermöchte, finde aber durchaus keinen.

2953. Meiner Meinung nach giebt es keine eigentlichen organischen Stoffe. Nämlich ich erblicke nur in den organisirten Wesen sehr langsam wirkende Apparate, welche auf Stoffe in dem Momente ihres Entstehens einwirken und auf solche Weise aus wenigen Elementen sehr verschiedene **unorganische Verbindungen** erzeugen.

Die lebenden Wesen realisiren nun, hinsichtlich der Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Elementen der Luft und des Wassers, dasjenige, was die großen Erdrevolutionen in Beziehung auf die Verbindungen der Kieselsäure mit den sich ihr darbietenden Basen hervorgebracht haben. In beiden Fällen zeigen sich dieselben verwickelten Verhältnisse. Diejenigen Chemiker, welche behaupten, daß die organischen Substanzen ganz eigenthümlich zusammen gesetzt sind, scheinen mir ihre Ansicht eben sowohl begründet zu haben, als diejenigen Mineralogen, welche in den Mineralien etwas anderes als gewöhnliche chemische Verbindungen erblicken wollen. **Berzelius**, der so lange gegen diese Ansichten kämpfte, und endlich hinsichtlich der Mineralspezien einen vollkommenen Sieg errang, war doch in der organischen Chemie anderer Meinung, und ließ sich hier, wie mir scheint, durch dieselben Ideen leiten, welche er in diesem besondern Falle bereits als unhaltbar widerlegt hatte.

Ich glaube die Ursachen, welche eine Trennung der unorganischen Chemie von der organischen herbeiführten, können in folgenden Betrachtungen kurz zusammengefaßt werden.

In der organischen Chemie kann eine kleine Anzahl Elemente eine große Menge von Verbindungen erzeugen. Diese Verbindungen aber sind nicht sehr beständig, und verändern sich ausserordentlich leicht. Die Mischungsgesetze, welche in der unorganischen Natur aufgefunden wurden, sind zur Erklärung der in der organischen Natur beobachteten Thatsachen unzureichend, gerade als wenn in denselben noch eine Art von Leben zurückbliebe, und ihnen das Siegel der Eigenthümlichkeit aufdrückte, woran dieselben sogleich erkannt werden können.

So erkläre ich mir, wie die Chemiker, welche anfangs, blos um die ungeheure Mannigfaltigkeit von Stoffen zu ordnen, alle Substanzen organischen Ursprungs zusammenstellten, und zuletzt diese Klassifikation als vernünftig begründet ansahen.

Allein es war, wie ich bereits erwähnt habe, leicht begreiflich, daß der Kohlenstoff, die Luft und das Wasser, unter so vielerlei Formen und in so verschiedenen Apparaten aufeinander wirkend, so mannigfaltige Verbindungen in der organischen Natur erzeugen konnten. Sehen wir nicht auch, wie selbst die unorganische Chemie in dem Maaße komplizirt wird, als wir neue wirksame Agentien entdecken?

Die Unbeständigkeit der organischen Verbindungen und ihre besondern Modifikationen sind Thatsachen, welche man schon im Voraus vermuthen konnte, sobald man wahrnahm, daß die Elemente, aus denen sie sich erzeugen, so mannigfaltige Verbindungen mit einander zu bilden fähig sind.

2954. Seit langer Zeit schon habe ich übrigens einen Charakter erkannt, der sich in vielen organischen Substanzen darstellt, wenn man nämlich annimmt, daß die Anordnung ihrer kleinsten Theilchen so ist, wie ich es mir vorstelle. Dieser Charakter zeigt sich so selten in der Mineralchemie, daß man, streng genommen, darin die Erklärung

der Eigenschaften suchen könnte, welche die organischen Verbindungen von allen Uebrigen zu unterscheiden scheinen.

Es existiren in vielen organischen Köpern wahrscheinlich zwei binäre Verbindungen in einem differenten elektrischen Zustand, und in jedem derselben findet sich ein gemeinschaftliches Element, nämlich der Kohlenstoff. Während nun der Kohlenstoff in der Säure elektropositiv ist, befindet er sich in der Basis als elektronegativer Bestandtheil.

Dieses Verhältniß zeigt sich in der Mineralchemie nirgends als bei dem salpetersauren Ammoniak, in welchem sich der Stickstoff in zwei entgegengesetzten Zuständen in Säure und Basis befindet.

Der Oxaläther z. B., der als eine Verbindung von Sauerkleesäure, Kohlenwasserstoff und Wasser betrachtet wird, enthält Kohlenstoff in der Säure als positiven und in der Basis als negativen Bestandtheil. Daraus läßt sich nun folgern, daß die Elemente sich auf mannigfaltige Weise gruppiren können. Allein anstatt diese Regel auf die Elemente der organischen Körper zu beschränken, glaube ich wohl kühn behaupten zu dürfen, daß sie sich später noch auf alle ausdehnen wird.

2955. Wenn ich wünsche, daß die unnütze Scheidewand, welche beide Naturreiche bisher noch trennt, bald fallen möchte, so rührt dieß nur allein von der innigen Ueberzeugung her, daß die künftigen Fortschritte der allgemeinen Chemie besonders der Anwendung der in der organischen Chemie aufgefundenen Gesetze zugeschrieben werden müssen. Die Natur hat, indem sie unter unsern Augen drei oder vier Elemente so mannigfaltig gestaltet, uns gelehrt, was man von der erst in der Entwicklung begriffenen Wissenschaft in Zukunft hoffen darf, und welche Hilfsquellen ihr zu Gebote stehen, wenn man im Stande seyn wird, auch die übrigen Elemente nach denselben Gesetzen miteinander zu vereinigen.

Es darf also nicht überraschen, daß die organische Chemie uns neue Vorbilder darbietet; ich bin im Gegentheil erstaunt, daß sie nicht verschiedener sind, als die entsprechenden Mineraltypen; auch bin ich weit entfernt, mich darauf zu beschränken, Gesetze aus der Mineralchemie auf die or-

nische Chemie anwenden zu wollen, vielmehr glaube ich, daß einst und vielleicht bald die organische Chemie zum Muster für die Mineralchemie wird dienen können.

So werden dann die genauer erforschten organischen Körper sich einfachern Gesetzen unterordnen lassen, während die besser erkannten Kräfte der Mineralchemie zusammengesetztere Verbindungen erzeugen. Man wird also erst später beide Zweige der Chemie mit einander vereinigen müssen, denn obschon man bereits die Nothwendigkeit davon einsieht, so würde es für jetzt doch noch zu früh seyn.

Nach dieser Annahme wird es den Leser nicht mehr überraschen, zu sehen, daß es organische Körper giebt, welche, vermöge ihrer Eigenschaften, leicht zu Mineralsubstanzen gestellt werden können, während wieder andere, minder genau gekannte, sich sehr weit davon zu entfernen scheinen.

2956. Die Theorien, welche nun besprochen werden sollen, sind allerdings noch nicht für absolute Wahrheiten zu nehmen, und es kann Jeder davon halten, was ihm gut dünkt. Eben so leuchtet es ein, daß die ersten Urheber derselben, oder Diejenigen, deren Ansichten ganz damit übereinstimmen, keineswegs nur allein den Ausdruck der Wahrheit darin zu erblicken glauben. Diese Theorien können gegenwärtig nur als nützlich betrachtet werden, denn sie haben den Zweck, eine große Menge von Körpern in Gruppen zu ordnen, theils zur Erleichterung des Studiums, theils um viele verwickelte Erscheinungen ganz einfach sich vorstellen zu können. Ausserdem wird man dadurch in den Stand gesetzt, viele neue Reactionen voraus zu sagen, oder es läßt sich auch die Existenz unbekannter Körper erschließen, welche durch Methoden erzeugt werden können, die die Theorie uns lehrt.

Betrachtet man die vorübergehenden Theorien, welche wir in der organischen Chemie annehmen, von diesem Gesichtspunkte aus, so genügen sie schon, wenn sie die bekannten Thatsachen befriedigend erklären; liefern aber zweierlei Theorien eine gleichgute Erklärung, so muß man stets die allgemeinste und einfachste vorziehen, besonders wenn sie zu vielen Fol-

gerungen führt, die unmittelbar zu neuen Versuchen veranlassen.

Unabhängig von den schon früher dargestellten Gründen, welche mich veranlassen, als Grundsatz aufzustellen, daß die in der organischen Chemie waltenden Gesetze eben so einfach und klar sind als die der Mineralchemie, werde ich dieß hier zum Schlusse noch einmal zur Sprache bringen. Dieser Idee verdanken wir in der That auch die vielen Untersuchungen, womit die organische Chemie fortwährend bereichert wird. Man macht dieselben dann nicht allein in der Absicht das Mischungsverhältniß der Elemente irgend eines Körpers kennen zu lernen, sondern man trachtet auch stets, dadurch ein neues Gesetz zu entdecken, welches fruchtbringend für die weitere Entwickelung der Wissenschaft werden kann. Nun aber können diese Gesetze nur aufgestellt werden, wenn man irgend eine Anordnung der kleinsten Theilchen zugiebt, wodurch die gewöhnlich sehr komplizirten Formeln vereinfacht werden, wie dieß in folgenden Beispielen gezeigt werden soll.

2957. Theorie der Amide *). Die Analyse des Oxamides zeigte, daß dieser Körper besteht aus

4 Atomen Kohlenstoff
2 " " Sauerstoff
2 " " Stickstoff
4 " " Wasserstoff

und da seine Reactionen beweisen, daß es sich unter mancherlei Umständen in sauerkleesaures Ammoniak oder in Sauerkleesäure und Ammoniak verwandelt, so gieng daraus eine Theorie hervor, die sich bald auf mehrere ähnliche Verbindungen anwenden ließ. Man betrachtete das Oxamid als eine Verbindung zweier binär zusammengesetzter Elemente,

*) Amid nennt der Verfasser eine hypothetische, noch nicht isolirt dargestellte Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff ($Az^2 H^4$), welche weniger Wasserstoff als das Ammoniak enthält, und mit andern binären Verbindungen vereinigt, gewöhnlich als ein Produkt der Reaction des wasserfreien Ammoniaks auf verschiedene wasserfreien Säuren sich darstellt. Man sehe weiter unten Oxamid, Succinamid, Sulphamid, Carbonamid.

A. u. E.

und nimmt an, daß es aus Kohlenoxyd und einem besondern Stickstoffwasserstoff bestehe, der weniger Wasserstoff als das Ammoniak enthält, und noch nicht isolirt dargestellt werden konnte. Das Oxamid würde dann durch die Formel $C^4O^2 + Az^2H^4$ ausgedrückt werden können.

Durch folgende Betrachtung findet man leicht, welcher von beiden Bestandtheilen als der elektronegative angesehen werden muß: man weiß, daß überhaupt ein Körper, welcher das Wasser zersetzt, sich der beiden Elemente desselben in der Art bemächtigt, daß der negative Bestandtheil den Wasserstoff und der positive den Sauerstoff anzieht. Da nun das Oxamid das Wasser zersetzt, um sich in sauerkleesaures Ammoniak zu verwandeln, so geht daraus hervor, daß der Stickstoffwasserstoff, der sich des Wasserstoffs bemächtigt, das negative Element seyn muß, wogegen das Kohlenoxyd, welches sich mit dem Sauerstoff verbindet, die elektropositive Rolle in der Verbindung spielt.

Betrachten wir nun auch den Harnstoff auf ähnliche Weise. Es enthält derselbe

4 Atome Kohlenstoff
2 " " Sauerstoff
4 " " Stickstoff
8 " " Wasserstoff.

Er verhält sich übrigens ganz wie das Oxamid und verwandelt sich in vielen Fällen unter Wasserzersetzung in kohlensaures Ammoniak, oder auch in Kohlensäure und Ammoniak; seine stöchiometrische Formel wird dann diesen Betrachtungen zufolge $C^4O^2Az^4H^8$, in welcher man das Kohlenoxyd und den Stickstoffwasserstoff wieder auftreten sieht, die wir bereits im Oxamid mit einander verbunden fanden. Auch hier und zwar aus gleichem Grunde spielt das Kohlenoxyd die positive und der Stickstoffwasserstoff die negative Rolle.

Die Grundsätze, nach welchen man die Eigenschaften des Oxamides und des Harnstoffs erklärt, können beinahe als der Ausdruck der Wahrheit betrachtet werden; aber eine noch gründlichere Prüfung des Verhaltens dieser Verbindungen läßt dieselben von einem höhern Gesichtspunkte aus be-

trachten, und leiht der Thorie der Amide ein noch grösseres Interesse. Wir nehmen nun zuvörderst an, das Ammoniak könne zu Folge seines Wasserstoffgehaltes die Rolle einer Wasserstoffbasis (Hydrobasis) ähnlich wie die Wasserstoffsäuren übernehmen, und dann indem es Wasser bildet, seinen Wasserstoff entweder ganz oder nur theilweise verlieren. Man begreift dann leicht, wie durch die Einwirkung des Feuers das sauerkleesaure Ammoniak sich in Oxamid verwandeln kann. Diese Reaction ist dann ganz ähnlich derjenigen, vermittelst welcher man die Verwandlung eines salzsauren Salzes in Chlorid erklärt. Man hat dann

$$C^4O^3 + Az^2H^6 = C^4O^2Az^2H^4 + H^2O$$

Aus ähnlichen Betrachtungen läßt sich sehr leicht die Wiedererzeugung des sauerkleesauren Ammoniaks oder der Sauerkleesäure und des Ammoniaks erklären. Schon unter Mitwirkung des Wassers allein, bei hoher Temperatur, verwandelt sich das Oxamid in sauerkleesaures Ammoniak. Die Säuren erzeugen daraus Ammoniak und machen die Sauerkleesäure frei. Die Basen reagiren gerade so, machen aber das Ammoniak frei.

Das Oxamid verhält sich demnach wie ein Chlorid, welches, indem es weder Salzsäure noch ein Metalloxyd enthält, demungeachtet beide unter den eben bezeichneten Umständen liefert.

Man kann daher das Oxamid als einen den Chloriden ähnlichen Körper betrachten, in welchem das Kohlenoxyd die Rolle des Metalls und der Stickstoffwasserstoff die Rolle des Chlors spielt. Nennt man diese Verbindung aus Stickstoff und Wasserstoff Amid, so würde man haben:

Amidür des Kohlenoxyds $= C^4O^2 + Az^2H^4$ oder Oxamid.

Doppelamidür d. Kohlenoxydes $= C^4O^2 + Az^4H^8$ od. Harnstoff.

Wenn diese neue Betrachtungsart die bezeichneten Thatsachen nur auf einfachere Weise ausdrückte, so verdiente sie keine besondere Beachtung; wenn sie aber dazu beiträgt, die vielen Reactionen besser voraussehen, ordnen und erklären zu können, so muß man ihr durchaus einen Platz unter den provisorischen Theorien der organischen Chemie einräu-

nen. Um die Richtigkeit dieser Theorie zu ermitteln, muß man die Thatsachen, welche den im Oxamid angenommenen negativen und positiven Körper betreffen, so wie die Substanz selbst genau prüfen und untersuchen, ob nicht nur der Wahrscheinlichkeit nichts entgegensteht, sondern ob besonders diese Thatsachen aus einer unbestreitbaren Analogie schon erschlossen werden konnten.

2958. Beachten wir jedoch zuvörderst, daß wenn das Ammoniak sich, obschon im entgegengesetzten Sinne, wie eine Wasserstoffsäure verhält, so muß es sich auch wie diese gegen die Metalle verhalten, weil, indem es Wasser verliert, die noch übrig bleibenden Elemente einen elektronegativen Körper bilden. Also müssen sich, indem man z. B. Kalium und Natrium mit Ammoniak erhitzt, Amidüre dieser Metalle bilden, deren Zusammensetzung und charakteristische Eigenschaften man vorher bestimmen kann. Diese Amidüre müssen sich nach folgender Formel bilden:

$$Az^2 H^6 K = H^2 + K, Az^2 H^4$$

$$Az^2 H^6 Na = H^2 + Na, Az^2 H^4$$

Mit andern Worten, das Kalium und Natrium müssen, indem sie auf das Ammoniak einwirken, zwei Volume Wasserstoff liefern, wenn vier Volume Ammoniak zersetzt werden. Also müssen die erwähnten Metalle, indem sie auf Ammoniak wirken eben soviel Wasserstoff entbinden, als wenn sie auf das Wasser einwirkten. Dieses Resultat haben genau Gay-Lussac und Thenard bei ihren zahlreichen Versuchen über diesen Gegenstand erhalten. Nie aber haben sie beobachtet, daß dem Volum nach doppelt so viel Ammoniak verschwunden ist, als Wasserstoff erzeugt wurde. Bei ihren Versuchen ergab sich, daß für vier Volume frei gewordenen Wasserstoff nie mehr als sieben Ammoniak zersetzt wurden. Es sind also neue Versuche nöthig, um diesen Punkt ins Klare zu setzen.

Da übrigens dasjenige, was wir als Kaliumamidür betrachten, sich durch die Einwirkung der Wärme in Stickstoffkalium verwandelt, und weil diese Stickstoffverbindung selbst sich in Ammoniak und Kali durch die Einwirkung des

Wassers verwandelt, so muß erst untersucht werden, ob diese beiden Thatsachen sich erklären lassen. Man hat also:

$$K^3 Az^6 H^{12} = K^3 Az^2 + Az^4 H^{12}$$

$$K^3 Az^2 + H^6 O^3 = K^3 O^3 + Az^2 H^6$$

Die erste Formel repräsentirt die Wirkung des Feuers auf das Kaliumamidür; die zweite dagegen, die das Wassers auf die Stickstoffverbindung, die dadurch erzeugt wird. Die erste dieser Formeln zeigt, wie schwer die Bereitung des Kaliumamidürs ist, ohne daß zugleich etwas von der Stickstoffverbindung sich dabei erzeugt, und sie erklärt zugleich den schon weiter oben angeführten Unterschied, der zwischen den Formeln und den Versuchen von Gay-Lussac und Thenard sich darstellt.

Es wäre möglich, daß die bis jetzt noch unter dem Namen Chlor- und Jod-Stickstoff aufgeführten Körper nur Verbindungen von Chlor oder Jod mit Amid wären.

2959. Das Kohlenoxyd kann auch als ein Radikal betrachtet werden, welche Ansicht ich früher schon aufgestellt habe. Unter dieser Voraussetznng würde die Chlorkohlensäure (§. 513) ein wirkliches Chlorid des Kohlenoxydes seyn und die Kohlensäure und Sauerkleesäure würden dann Oxyde desselben seyn. Die Formeln der Sauerkleesäure und kohlensäure könnten dann folgendermassen ausgedrückt werden:

Kohlenoxyd $= C^2O$

Sauerkleesäure $= 2C^2O + O$

Kohlensäure $= C^2O + O$

Die des Chlorkohlenoxydes würde seyn $C^2O + Ch^2$.

Betrachtet man nun das Oxamid und den Harnstoff, so begreift man ihre Natur jetzt leichter, denn der letztere wird dem Chlorkohlenoxyd und das Oxamid der Verbindung $C^4O^2 + Ch^2$ ähnlich. Es würde in der That auch die Reaction dieser verschiedenen Verbindungen auf das Wasser gleiche Resultate geben.

$$(C^2O + Ch^2) + H^2O = Ch^2H^2 + (C^2O + O)$$

$$(C^4O^2 + Ch^2) + H^2O = Ch^2H^2 + (C^4O^2 + O)$$

$$(C^2O + Az^2H^4) + H^2O = Az^2H^6 + (C^2O + O)$$

$$(C^4O^2 + Az^2H^4) + H^2O = Az^2H^6 + (C^4O^2 + O)$$

Finden wir endlich in dem Oxamid und Harnstoff dieselben Eigenschaften, welche auch den Chloriden zukommen, nämlich die Fähigkeit sich mit neutralen Verbindungen derselben Ordnung zu vereinigen? Um sich zu überzeugen, daß es sich wirklich so verhält, braucht man nur auf folgende Formeln hinzublicken:

Oxamethan $(C^4O^2, Az^2H^4) + (C^4O^3, H^8C^8, H^2O)$
Oxamid — Oxaläther

Urethan $(C^2O, Az^2H^4) + (C^2O^2, H^8C^8, H^2O)$
Harnstoff — Karbonäther

Es ist klar, daß die in solchen Formeln ausgedrückten Verbindungen denjenigen entsprechen, welche das Kochsalz mit dem Traubenzucker und Harnzucker eingeht.

Ohne also behaupten zu wollen, daß diese verschiedenen Beispiele hierdurch, der Wahrheit vollkommen getreu [illegible] sehen, darf man doch wenigstens behaupten, daß, wenn man einen elektronegativen Körper Az^2H^4 in den Amiden annimmt, man viele Thatsachen erklären kann, ohne aus der gewöhnlichen Sphäre chemischer Begriffe herauszutreten; auch läßt sich dann durch einfache Schlüsse die Existenz einer großen Menge neuer Verbindungen voraussehen.

2960. **Theorie der Aether.** Diese Theorie umfaßt so zahlreiche und interessante Thatsachen, daß wir uns veranlaßt sehen, hier eine gedrängte Darstellung derselben zu geben.

1.) Die Mischung des Alkohols kann in Folge seiner Analyse und der Dichtigkeit des Dampfes durch ein Volum Wasserdampf und ein Volum Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas) ausgedrückt werden.

2.) Behandelt man ihn in der Wärme mit konzentrirter Schwefelsäure, so liefert er Schwefeläther, dessen Mischung als aus einem Volum Wasserdampf und zwei Volumen Kohlenwasserstoff bestehend, betrachtet werden kann.

3.) Die Wasserstoffsäuren erzeugen, wenn sie auf Alkohol reagiren, Aether, deren Mischung durch gleiche Volume Kohlenwasserstoff und Säure ohne Wassergehalt ausgedrückt werden kann.

4.) Die Sauerstoffsäuren geben mit Alkohol Aether, in denen durch die Analyse vier Volume Kohlenwasserstoff, ein Atom Säure und zwei Volume Wasserdampf gefunden werden.

5.) Behandelt man diese letztern Aether durch Alkalien, so wird die darin befindliche Säure gesättigt, und die übrigen Elemente binden zwei Volume Wasser und geben wieder Alkohol.

6.) Die Schwefelsäure erzeugt mit Alkohol gemischt unmittelbar eine saure Verbindung, in welcher man vermittelst der Analyse zwei Atome Säure auf vier Volumen Kohlenwasserstoff und vier Vol. Wasserdampf gefunden hat. Es ist dieß die Schwefelweinsäure, deren Sättigungscapacität genau halb so groß als die der darin enthaltenen Schwefelsäure ist.

7.) Destillirt man Schwefelsäure mit einer angemessenen Menge Alkohol, so erhält man eine neutrale Verbindung, welche aus vier Volumen Kohlenwasserstoff, einem Atom Säure und einem Volum Wasser besteht.

Außer diesen Hauptverbindungen oder Reactionen kennt man noch viele andere, welche der daraus abgeleiteten Theorie keineswegs widersprechen und folglich keiner beson- Erwähnung verdienen.

2961. Diese Theorie gründet sich auf die Annahme, daß das ölbildende Gas, gleich dem Ammoniak, die Rolle einer Basis in diesen Verbindungen spielt. Man erklärt dann die oben erwähnten Thatsachen sehr einfach, so daß man dieselben, wie es scheint, nicht besser ordnen kann, denn seit mehreren Jahren schon hat man es vergeblich auf andere Weise versucht. Wir lassen hier die ganze Reihe der Verbindungen folgen, auf welche diese Theorie anwendbar ist.

C^8H^8 — Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas)
C^8H^8,Ch^4 — Chlorkohlenwasserstoff (Chloräther)
C^8H^8,H^2O — Schwefeläther
C^8H^8,H^4O^2 — Alkohol
C^8H^8,H^2Ch^2 — Hydrochloräther
C^8H^8,H^2I^2 — Hydriodäther

$C^8H^8,C^4O^3H^2O$ — Sauerkleeäther
C^8H^8,Az^2O^3,H^2O — Salpeteräther
$C^8H^8,C^8H^6O^3,H^2O$ — Essigäther
$C^8H^8,C^{28}H^{10}O^3H^2O$ — Benzoeäther
$C^8H^8,2SO^3,H^4O^2$ — Schwefelweinsäure
$BaO,SO^3+C^8H^8,SO^3H^4O^2$ — schwefelweinsaurer Baryt
$C^8H^8,SO^3,HO!$ — neutraler schwefels. Kohlenwasserstoff
$C^8H^8,2SO^3+H^2O$ — Aethionsäure
$BaO,SO^3+C^8H^8,SO^3,H^2O$ — äthionsaurer Baryt
$C^8H^8,2SO^3,H^2O$ — Isäthionsäure
$BaO,SO^3+C^8H^8,SO^3,H^2O$ — Isäthionsaurer Baryt
C^8H^8,PO^5+H^2O — Phosphorweinsäure
$2BaO+C^8H^8+PO^5,H^2O$ — Zwei Drittel phosphors. Bar.

2962. Außer der bereits erwähnten Theorie haben die ...her derselben noch eine zweite aufgestellt, welche darin ...eht, den Schwefeläther selbst als eine Basis anzusehen ...d zwar als ein noch nicht im isolirten Zustande darge... ...ltes Oxyd von Kohlenwasserstoff. Nach dieser Hypothese ...rwandeln sich die oben aufgeführten Formeln folgender... ...ßen.

C^8H^8,Ch^4 — Chlorkohlenwasserstoff
C^8H^8 — Kohlenwasserstoff
C^8H^{10} — Unbekanntes Radikal
$C^8H^{10}O$ — Schwefeläther
$C^8H^{10}O+H^2O$ — Alkohol
$C^8H^{10}+Ch^2$ — Hydrochloräther
$C^8H^{10}+I^2$ — Hydriodäther
$C^8H^{10},O+C^4O^3$ — Sauerkleeäther
$C^8H^{10},O+Az^2O^3$ — Salpeteräther
$C^8H^{10},O+C^8H^6O^3$ — Essigäther
$C^8H^{10},O+C^{28}H^{10}O^3$ — Benzoeäther
$C^8H^8SO^3+C^8H^{10}O,SO^3$ — neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff
$C^8H^{10},O+2SO^3+H^2O$ — Schwefelweinsäure
$BaO\,SO^3+C^8H^{10}O,SO^3+H^2O$ — schwefelweins. Baryt
$C^8H^{10},SO^3+C^8H^{10}O,SO^3$ — neutraler schwefelsaurer Kohlenwasserstoff

$C^8H^{10}O,2SO^3$ — Äthionsäure und Isäthionsäure
$BaO\ SO^3+C^8H^{10}O,SO^3$ — äthionsaurer und isäthi[illegible]rer Baryt

Um also die nämlichen Verbindungen durch stöch[iome]trische Formeln auszudrücken, muß man bald C^8H^8 [oder] C^8H^{10} zu Hilfe nehmen, wodurch diese Betrachtungs[weise] etwas verwickelt wird, ohne daß man hierdurch meh[r Si]cherheit für die Richtigkeit dieser Ansicht erhielte.

Berzelius, der kürzlich diese Hypothese wiede[r zur] Sprache gebracht, geht noch weiter. Er betrachtet den [Alko]hol nicht nur als ein Hydrat des Kohlenwasserstoffs [oder] Aethers, sondern als ein Oxyd eines eigenthümlichen [Koh]lenwasserstoffs. Es bekommt der Alkohol dann die F[ormel] C^4H^6O. Betrachtet man aber die Sache so, dann wür[de die] Schwefelweinsäure $C^4H^6O+SO^3$ eine neutrale Verbi[ndung] seyn, und die schwefelweins. Salze $BaO,SO^3+C^8H^1[...]$ SO^3 würden sesquibasische*) Salze seyn; allein die Ri[chtig]keit dieser Annahme ist sehr zu bezweifeln, wenn man n[ur] bedenkt, daß der erste dieser Körper eine sehr kräftige [Säu]re ist, und daß die Salze, welche sie bildet, vollkomme[n neu]tral sind. Nachdem diese Modifikation auf die zweite [Theo]rie ausgedehnt worden, so kann man wenigstens imme[r] zwischen ihr und der ersten wählen, weil sie streng g[enom]men, diese beiden bekannten Thatsachen erklären.

2963. Wenn man beweist, daß diese beiden The[orien] im Grunde nur Modifikationen einer und derselben G[rund]ansicht sind, so wird dadurch die Frage sehr vereinfacht.

Folgende Vergleichung scheint mir dieß ausser Zw[eifel] zu stellen.

Ammoniak, $Az^2H^6 = Az^2H^6$
Salzsaures Ammoniak, $Az^2H^6,Ch^2H^2 = Az^2H^8,Ch^2$
Jodwasserstoffs. Ammoniak $Az^2H^6,I^2H^2 = Az^2H^8,I^2$
Salpeters. Ammoniak $Az^2H^6,Az^2O^5H^2O = Az^2H^8,O+A[...]$
Schwefels. Ammoniak $Az^2H^6,SO^3,H^2O = Az^2H^8,O+SO[...]$

Aus dieser Annahme läßt sich wieder folgern:

*) Sesquibasische Salze sind solche, in welchen die Menge der Basis zu d[er Ba]sismenge in den Neutralsalzen sich wie 1 1/2 : 1 verhält.

Das Atomgewicht des Chlorals kann auf verschiedenem Wege bestimmt werden. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist nach Versuchen 5,1; berechnet man ihn nun nach der gegebenen Formel, so hätte man

$$C^4 = 1,6864$$
$$H = 0,0688$$
$$O = 1,1026$$
$$Ch^3 = 7,3380$$
$$10,1958$$

Nimmt man nun an, daß diese Zahl zwei Volume Chloral ausdrückt, so erhält man, wenn man diese Summe durch zwei dividirt, 5,0979 als Dichtigkeit des Chloraldampfes, welches mit dem Versuche fast gänzlich übereinstimmt.

Da es nun wahrscheinlich ist, daß das Atom Chloral, so wie die Atome der meisten neutralen Körper, vier Volume Dampf geben, so muß man daraus schließen, daß das wahre Atomgewicht dieses Körpers der Formel $C^8 H^2 C^2 Ch^6$ entspricht.

Das Chloral wird durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol erzeugt, und da diese Reaction sehr einfach ist und sich nur darauf beschränkt, daß dem Alkohol Wasserstoff entzogen und Chlor von demselben aufgenommen wird, so darf man wohl annehmen, daß diese Reaction so statt findet, daß man schon aus ihr selbst das Atomgewicht des Chlorals bestimmen kann. Man muß deshalb das durch den Dampf gegebene Gewicht dieser Prüfung unterwerfen.

Die Formel des Alkohols ist gleich $C^8 H^{12} O^2$
Die des Chlorals = = = = = = $C^8 H^2 O^2 Ch^6$
Es hat also der Alkohol verloren = H^{10}
und dagegen aufgenommen = = = = = Ch^6

um aus jedem Atom Alkohol ein Atom Chloral zu erzeugen, was, aus der Einfachheit der Verhältnisse zu schließen, die Formel sehr wahrscheinlich macht.

Untersucht man andererseits die Einwirkung der Alkalien auf das Chloral, so findet man, daß dieser Körper sich in Ameisensäure und in Chloroform verwandelt, dessen Formel durch $C^4 H^2 Ch^6$ ausgedrückt wird. Die für das Chloral ange-

„Wir hoffen jedoch, daß unsere Ansicht allgemein genommen werden wird, denn als das sicherste Kennzeic der basischen Natur des ölbildenden Gases bietet sich hier dessen Fähigkeit dar, die sauren Eigenschaften in erwähnten Verbindungen gänzlich zu zerstören; und in Thai es giebt wenige Salze, welche neutraler sind als Aether. Uebrigens bietet ihr liquider oder gasförmiger stand keine Schwierigkeit mehr dar, denn es giebt ja a liquide Ammoniaksalze und das hydrocyansaure Ammonial fast gasförmig."

Als wir diese Theorie aufstellten, hofften wir, daß schnell angenommen und den Chemikern bei Erörtern ähnlicher Thatsachen sichere Anhaltspunkte gewähren w de. Diese Erwartung ist zum Theil in Erfüllung geg gen; man hat sie benützt ohne sie selbst anzunehmen, hat zahlreiche Einwürfe gegen dieselbe aufgebracht, von w chen jeder entscheidend seyn sollte, ohne daß jedoch nur einziger wirklich gegründet war, was man auch jetzt a kennt.

2965. Nachdem alle Einwürfe vorgebracht word erkannte man auch, daß die dem Alkohol und Aether betr fenden Thatsachen, zur Begründung einer Theorie vollk men genügen, aber man zog jene, welche wir als die min wahrscheinliche bezeichneten, derjenigen vor, die wir an nommen hatten. Wir lassen hier noch einige Bemerkun über diesen Gegenstand folgen.

Streng genommen, ist es sehr begreiflich, daß man den Hydrochloräther nicht bloß als eine Verbindung v Hydrochlorsäure und ölbildendem Gase vorstellen kann, so dern auch als eine Verbindung von Chlor mit einem noch u bekannten Kohlenwasserstoff, welche Vorstellungsweise in d zwei folgenden Formeln

$$C^8H^8+Ch^2H^2$$
$$C^8H^{10}+Ch^2$$

ausgedrückt ist.

Allein man findet bei dieser Annahme kein Mittel d Schwierigkeiten zu beseitigen, welche sich hinsichtlich der E genschaften und der Bildung dieser Verbindungen darbiete

...eben so wenig verdient diese Annahme andern vorgezo-
gen zu werden.

Nun wissen wir aber jetzt, daß das Terpentinöl sich
gleichen Volumen mit Salzsäure verbindet; man muß des-
halb hier dasselbe annehmen, und erhält dann folgende
Formeln:

$$C^{40}H^{32}+Ch^{2}H^{2}$$
$$C^{40}H^{34}+Ch^{2}$$

...lich statt einer salzsauren Verbindung mit dem sehr be-
kannten und einfach zusammengesetzten Kohlenwasserstoff
$C^{40}H^{8}$ muß man ein Chlorid einer ganz unbekannten und
...rbaren Verbindung nämlich von $C^{40}H^{34}$ annehmen.
...ch das Zitronenöl verbindet sich mit der Salzsäure und
...ert einen Körper, welcher sich auf gleiche Weise verhal-
ten würde, so daß man erhielte:

$$C^{20}H^{16}+Ch^{2}H^{2}$$
$$C^{20}H^{18}+Ch^{2}.$$

Statt der bekannten Verbindung $C^{5}H^{4}$, welche das Zi-
tronenöl ist, hätte man also die unbekannte Verbindung
$C^{20}H^{18}$.

Das Naphtalin, von dem vier Volume, die durch C^{40}
H^{16} ausgedrückt werden, neutrale Verbindungen bilden, gleich
wie vier Volume ölbildendes Gas, wie vier Volume Terpen-
tinöl und endlich wie vier Volume Ammoniak oder Phos-
phorwasserstoff, müßte sodann eine gleiche Modifikation er-
leiden.

Um konsequent zu bleiben, müßten die Chemiker sechs
unbekannte Verbindungen annehmen, welche sich überall bil-
den, aber niemals isolirt darzustellen wären, während an-
dererseits doch das Ammoniak, der Phosphorwasserstoff, Koh-
lenwasserstoff, das Terpentinöl, Zitronenöl und das Naph-
talin nach einem gleichen Gesetze sich verbinden zu können
scheinen.

Diese an sich schon ziemlich unwahrscheinliche Hypo-
these würde endlich zu nichts führen, weil sie von den bei
dieser Frage sich darbietenden Schwierigkeiten keine einzige
beseitigt, sondern im Gegentheil zu der noch sehr schwach
begründeten Annahme von der Existenz verschiedener Körper

zwingt, die eine komplizirte Formel haben müßten, und no nie isolirt dargestellt werden konnten. Betrachtet man ab diese Sache einfacher, und auf eine dem jetzigen Standpunk der Chemie entsprechendere Weise, so wird die Frage zie lich befriedigend gelöst.

2966. Ehe wir jedoch diesen Gegenstand verlasse wollen wir kurz die Resultate der jüngsten Beobachtung mittheilen, welche neue Gruppen von Verbindungen, sowo mit der Aethertheorie, als auch mit der Theorie der Ami in nähere Beziehung bringt.

Mitscherlich hat z. B. gefunden, daß der Doppe Kohlenwasserstoff oder das Benzin sich mit wasserfreier Schw felsäure verbindet, so daß eine saure Verbindung entste welche ihrer Natur nach zu den Amiden gehört, und aus d folgenden Reaction hervorgeht:

$$C^{24}H^{12}+S^2O^6=H^2O+S^2O^5C^{24}H^{10}$$

Diese letztere Verbindung spielt die Rolle einer Säu gerade wie die Schwefelweinsäure. Ihre Erzeugung eri nert an die des Oxamides und ähnlicher Verbindungen.

Durch Behandlung des Naphthalins mit Salpetersäu hat Laurent eine erste Verbindung $C^{40}H^{14}Az^2O^4$ erha ten, welche sich offenbar in Folge der nachstehenden Form bildet:

$$C^{40}H^{16}+Az^2O^5=C^{40}H^{14}Az^2O^4+H^2O$$

Diese Verbindung, welche neutral ist, kann wieder u ter Mitwirkung wasserhaltiger Alkalien Salpetersäure u Naphthalin erzeugen. Wird sie aufs Neue mit Salpete säure behandelt, so liefert sie ein äußerst sonderbares Pr dukt, welches $C^{40}H^{12}Az^4O^8$ enthält und das offenbar au folgender Reaction hervorgeht:

$$C^{40}H^{16}+Az^2O^{10}=H^4O^2+C^{40}H^{16}Az^2O^8$$

Mit wasserhaltigen Alkalien behandelt, giebt diese ne Substanz ebenfalls wieder Naphthalin und Salpetersäure Es geht hieraus, so wie aus einigen ähnlichen Beobachtu gen klar hervor, daß der wirksame Stoff, welcher bei der Bi dung des Oxamides thätig ist, auch bei vielen andern Verbi dungen wieder auftritt, und zwar so, daß er sich besonders an Säuren und irgend andern wasserstoffhaltigen Verbindunge

mag, so ist doch gewiß, daß die Verbrennung zwischen
sen Elementen derselben beginnt, ohne daß die übrigen
e dieser Körper in ihrer Ordnung hierdurch gestört wür-
so daß, wenn die anfangs entfernten Atome wieder er-
verden, die ersten Verbindungen wieder entstehen.

Später erst wird man vielleicht finden, daß man zu
ı Verbindungen einige Körper stellen muß, welche durch
Wirkung der Wärme erzeugt werden, und von denen
r unten die Rede seyn wird.

Wir weisen zuletzt nur allein auf folgende Thatsache
diejenigen Verbindungen, welche reich an positiven Ato-
wie z. B. an Wasserstoff sind, und diejenigen, welche
negative Atome wie Sauerstoff, Chlor ꝛc. enthalten, kön-
ei ihrer Reaction, unter gewissen Umständen, besonders
einen Zustande und bei hoher Temperatur, von ihren
enten durch eine eigentliche Verbrennung gerade so viel
eren, als zur Wasserbildung oder Erzeugung von Salz-
erforderlich ist. Da die Wiederersetzung des Wassers,
Salzsäure oder überhaupt des also gebildeten Produktes
primitiven Substanzen wieder erzeugt, so sind die Ver-
ungen dieser Art in gewissen Fällen minder leicht er-
bar, als man anfangs glaubt.

2967. Theorie der Substitutionen. Als ich die

2) Wenn der wasserstoffhaltige Körper Sauerstoff enthält, so gilt dieselbe Regel ohne Modifikation.

3) Enthält der wasserstoffhaltige Körper Wasser, so verliert dieser seinen Wasserstoff, ohne daß derselbe durch einen andern Körper wieder ersetzt würde; entzieht man ihm aber jetzt noch mehr Wasserstoff, so wird dieser, genau wie erwähnt, ersetzt.

Seitdem ich zur Aufstellung dieser Regeln mich veranlaßt sehe, habe ich versucht, sie auf alle mir bekannten Erscheinungen anzuwenden, und habe auch wirklich noch keine Thatsache gefunden, mit welcher sie nicht im Einklange stünden. Ich werde einige Beispiele davon anführen:

1) Es ist bekannt, daß die Sauerkleesäure unter Einfluß der Salpetersäure sich gänzlich in Kohlensäure verwandelt. Aus der Formel $C^4O^3H^2O$, welche der Oxalsäure angehört, ersieht man, daß die beiden Atome Wasserstoff, welche dem Wasser angehören, der Oxalsäure entzogen werden, ohne daß sie wieder ersetzt würden, und es bleibt dann C^4O^4 oder Kohlensäure. Wenn der Oxalsäure die von Dulong angenommene Formel $C^4O^4H^2$ zukäme, so würde meine Regel nicht mehr darauf anwendbar seyn, und es müßte sich dann die Verbindung C^4O^5 bilden.

2) Die Ameisensäure verwandelt sich unter Einwirkung des Quecksilber- und Silberoxydes in Kohlensäure und die Formel $C^4H^2O^3$ zeigt, daß, indem sie H^2 verliert, dafür O aufnehmen muß, wodurch auch C^4O^4 oder Kohlensäure bleibt.

3) Der Alkohol verwandelt sich unter dem oxydirenden Einflusse der Luft in Essigsäure. Die Chlorsäure wirkt, indem sie denselben oxydirt auf gleiche Weise. Nimmt man nun an, daß der Alkohol C^8H^8,H^4O^2 enthält, so muß der Sauerstoff vorzugsweise auf den Kohlenwasserstoff einwirken, und wenn er diesem H^4 entzieht, so werden sie durch O^2 ersetzt. Es entsteht dann $C^8H^8O^4$, oder wasserhaltige Essigsäure, welche man durch $C^8H^6O^3+H^2O$ ausdrückt. Nimmt man nun an, daß das erzeugte Wasser sich mit der Säure selbst wieder vereinigt, so würde man $C^8H^6O^3H^6O^3$ haben, welches die Essigsäure im Maximum der Dichtigkeit gäbe.

4) Wird der Alkohol mit Manganüberoxyd und Schwefelsäure behandelt, so verwandelt er sich in Ameisensäure. Entzieht man nun der Verbindung $C^{8}H^{8},H^{4}O^{2}$ durch diese kräftige Oxydation H^{8} gänzlich, so sind O^{4} erforderlich, um ihn zu ersetzen. Man hat sonach wirklich $C^{8}H^{4}O^{6}$ oder zwei Atome wasserfreie Ameisensäure.

5) Das Oel der holländischen Chemiker (Chlorkohlenwasserstoff) $C^{8}H^{8}Ch^{4}$ zersetzt sich im Sonnenlichte unter Einwirkung von Chlor und verliert seinen ganzen Wasserstoffgehalt. Dagegen nimmt es Ch^{8} auf und bildet den Chlorkohlenstoff $C^{8}Ch^{4}$, welchen Faraday auf diese Weise erhalten hat.

6) Die Blausäure verliert unter Einwirkung von Chlor ihren Wasserstoff gänzlich, und die Formel CyH verwandelt sich in CyCh, welche Umwandlung, wie bekannt, bei der Bildung des Clorcyans und ähnlicher Körper statt findet.

7) Das ätherische Bittermandelöl $C^{28}H^{10}O+H^{2}$ verliert H^{2}, wenn es der Luft ausgesetzt wird, und nimmt dagegen O auf, und verwandelt sich so in Benzoesäure $C^{28}H^{10}O^{3}$. Wird das nämliche Oel mit Chlor zusammen gebracht, so muß es $C^{28}H^{10}O^{2},Ch^{2}$ geben, was ganz mit den bekannten Thatsachen übereinstimmt.

8) Das ätherische Oel des Zimmts $C^{36}H^{18}O^{2}$ verwandelt sich an der Luft oder durch Einwirkung des Sauerstoffs in eine Säure (Cinnamsäure) $C^{36}H^{16}O^{3}$. Er verliert also H^{2} und nimmt dafür genau O auf, wie es die Theorie voraus bestimmte. Mit Chlor giebt sie eine krystallisirte Verbindung, welche $C^{36}H^{8}Ch^{8}O^{2}$ enthält, und daher gegen die abgegebenen H^{8} wieder Ch^{8} aufgenommen hat, welches mit den hier aufgestellten Regeln ganz übereinstimmt.

9) Da der Zucker unserer Aethertheorie gemäß so zusammengesetzt ist, daß man ihn als Kohlenäther betrachten kann, so würde seine Mischung durch $C^{4}O^{4},H^{8}C^{8},H^{2}O$ ausgedrückt werden. Nun ist aber bekannt, daß die Salpetersäure ihn in Sauerkleesäure verwandelt, wobei dann H^{8} durch O^{4} ersetzt werden, und H^{2} ganz verschwinden, wodurch Sauerkleesäure entstehen muß. Man hat dann $C^{12}O^{9}$ oder 3 Atome Oxalsäure.

Die Zusammensetzung des Zuckers würde sich nicht auf diese Weise erklären lassen, wenn man mit Berzelius annehmen wollte, daß er aus $C^{24}H^{21}O^{10}$ zusammengesetzt sey. Eben so wenig wäre diese Erklärung auf ihn anwendbar, wenn man ihn wasserfrei annähme.

10) Wenn dem Alkohol die Formel C^8H^8,H^4O^2 zukommt, so kann ihm durch Chlor H^4 entziehen, ohne daß diese ersetzt würden, so daß derselbe in Essigäther $C^8H^8O^2$ verwandelt wird, was auch wirklich statt findet. Jedes freigewordene Wasseratom kann dann durch ein Atom Chlor ersetzt werden, und es wird nun, abgesehen von den intermediären Verbindungen, Chloral $C^8H^2O^2Ch^6$ erzeugt, worauf demnach die oben erwähnte Regel sich genau anwenden läßt. Die Analyse dieses Körpers gerade hat zur Aufstellung derselben geführt.

11) Der Brenzessiggeist wird durch die Zersetzung der wasserfreien Essigsäure erzeugt. Er bildet sich, wenn man ein essigsaures Salz destillirt, wobei folgende Reaction stattfindet:

$$C^8H^6O^3+RO=C^6H^6O+RO,C^2O^2$$

Die Essigsäure verwandelt sich demnach in Essiggeist und Kohlensäure. Es ist übrigens nicht unwahrscheinlich, daß der Brenzessiggeist, seiner Bildung und seinen Eigenschaften nach zu urtheilen, kein Wasser enthält. Behandelt man ihn mit Chlor, so verliert er H^2 und nimmt Ch^2 auf, indem er die Verbindung $C^6H^4O\,Ch^2$ bildet.

2968. Wenn diese Thatsachen zusammengenommen die weiter oben aufgestellten Regeln genügend rechtfertigen, so ist es auch klar, daß der Alkohol die Formel C^8H^8,H^4O^2 hat, und dann würde auch die ganze Aethertheorie bewiesen seyn.

Wollte man im Gegentheil die Theorie der Substitutionen ganz unbeachtet lassen, und die Uebereinstimmung der Thatsachen mit dieser Theorie bloß als ein Spiel des Zufalls ansehen, so bietet diese Betrachtungsweise dennoch eine nützliche Lehre dar. Hätte man nämlich hier die Aethertheorie nicht als festen Anhaltspunkt genommen, so würde das Studium dieser zusammengesetzten Körper, welche der

Theorie der Substitutionen zur Grundlage dienten, sehr schwierig gewesen seyn.

Die Theorien haben also den Vortheil, daß sie zur genauen Prüfung aller Thatsachen nöthigen, welche damit im Widerspruche stehen, wodurch dann endlich dargethan wird, daß diese Thatsachen entweder nicht richtig aufgefaßt worden, oder daß die Theorie selbst modifizirt werden muß. In einer Wissenschaft ohne Theorie, wie dieß in letzter Zeit die organische Chemie gewesen ist, können sich unrichtige Thatsachen beliebig aufhäufen, denn nichts führt zur Erkennung des Irrthums, und nur vom Zufall allein darf man die Entdeckung der Wahrheit erwarten, welche dagegen eine richtige Theorie suchen und entdecken lehrt.

2969. Man könnte durch die vorausgeschickten Betrachtungen veranlaßt werden, die Fettsubstanzen mit den eigentlichen Aethern zu vergleichen; allein bis jetzt scheint mir dieß doch noch nicht ganz rathsam zu seyn. Wir haben obendie Formel des Stearins $C^{140}H^{134}O^5 + C^6H^6O^2$ gegeben; aber $C^6H^6O^2$ drückt 2 At. Glycerin aus, von dem 1 At. C^3H^3O seyn würde. Es fragt sich nun, ob diese Verbindung als ein Oxyd oder als ein Hydrat betrachtet werden muß. Im letztern Falle würde seine Formel C^3H,H^2O seyn; bis jetzt aber läßt sich durch keinen Versuch entscheiden, welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist. Die Analogie spricht jedoch für die Letztere, wenn man nämlich berücksichtigt, daß das Cetin (Wallrathfett) aus wasserfreien Säuren besteht, welche mit einem Kohlenwasserstoff verbunden sind, der isomerisch mit dem ölbildenden Gase zu seyn scheint.

Geht man von diesem Gesichtspunkte aus, so zeigt sich, daß die Theorie der Fettsubstanzen noch einiger Versuche zu ihrer festern Begründung bedarf; diese sind nun nicht mehr schwierig, seitdem Chevreul jene Theorie auf so sorgfältig beobachtete Thatsachen gegründet hat. Wenn die Gesetze der Substitutionen als richtig angenommen werden dürfen, so muß man z. B. Chlor auf das Glycerin und das Aethal einwirken lassen, und die daraus hervorgehenden Produkte genau untersuchen.

trachten, und leiht der Thorie der Amide ein noch grösseres Interesse. Wir nehmen nun zuvörderst an, das Ammoniak könne zu Folge seines Wasserstoffgehaltes die Rolle einer Wasserstoffbasis (Hydrobasis) ähnlich wie die Wasserstoffsäuren übernehmen, und dann indem es Wasser bildet, seinen Wasserstoff entweder ganz oder nur theilweise verlieren. Man begreift dann leicht, wie durch die Einwirkung des Feuers das sauerkleesaure Ammoniak sich in Oxamid verwandeln kann. Diese Reaction ist dann ganz ähnlich derjenigen, vermittelst welcher man die Verwandlung eines salzsauren Salzes in Chlorid erklärt. Man hat dann

$$C^4O^3+Az^2H^6=C^4O^2Az^2H^4+H^2O$$

Aus ähnlichen Betrachtungen läßt sich sehr leicht die Wiedererzeugung des sauerkleesauren Ammoniaks oder der Sauerkleesäure und des Ammoniaks erklären. Schon unter Mitwirkung des Wassers allein, bei hoher Temperatur, verwandelt sich das Oxamid in sauerkleesaures Ammoniak. Die Säuren erzeugen daraus Ammoniak und machen die Sauerkleesäure frei. Die Basen reagiren gerade so, machen aber das Ammoniak frei.

Das Oxamid verhält sich demnach wie ein Chlorid, welches, indem es weder Salzsäure noch ein Metalloxyd enthält, demungeachtet beide unter den eben bezeichneten Umständen liefert.

Man kann daher das Oxamid als einen den Chloriden ähnlichen Körper betrachten, in welchem das Kohlenoxyd die Rolle des Metalls und der Stickstoffwasserstoff die Rolle des Chlors spielt. Nennt man diese Verbindung aus Stickstoff und Wasserstoff Amid, so würde man haben:

Amidür des Kohlenoxyds $=C^4O^2+Az^2H^4$ oder Oxamid.
Doppelamidür d. Kohlenoxydes $=C^4O^2+Az^4H^8$ od. Harnstoff.

Wenn diese neue Betrachtungsart die bezeichneten Thatsachen nur auf einfachere Weise ausdrückte, so verdiente sie keine besondere Beachtung; wenn sie aber dazu beiträgt, die vielen Reactionen besser voraussehen, ordnen und erklären zu können, so muß man ihr durchaus einen Platz unter den provisorischen Theorien der organischen Chemie einräu-

en, welche zwar für die Theorie der Verbindungen, von denen jetzt die Rede seyn soll, von höchstem Interesse seyn müßten, die aber noch keine zusammenhängende Lehre bildeten. Erst Liebig und Wöhler gründeten auf sehr genaue Analysen diese Theorie, welche nur noch weiter ausgedehnt zu werden braucht, um auch Verbindungen zu umfassen, deren eigentliche Natur uns bisher noch unbekannt war. Wir lassen hier die wichtigsten Thatsachen folgen:

1) Das ätherische Bittermandelöl ist, nachdem die Blausäure daraus abgeschieden worden, eine Verbindung, welche Sauerstoff absorbiren und sich gänzlich in Benzoesäure verwandeln kann.

2) Wirken hydratische Alkalien darauf ein, so liefert es Benzoesäure, indem sich Wasserstoff entbindet.

3) Läßt man Chlor darauf einwirken, so verwandelt es sich in einen chlorhaltigen Körper, welcher auf das Wasser reagirt, und dann Salzsäure und Benzoesäure erzeugt.

4) In dieser Verbindung kann das Chlor durch Jod, Schwefel, Cyan 2c. ersetzt werden, und die daraus hervorgehenden Verbindungen reagiren ganz ähnlich auf das Wasser.

5) Das Ammoniak erzeugt, indem es auf die Chlorverbindung einwirkt, salzsaures Ammoniak, und eine neue zur Familie der Amide gehörige Verbindung.

6) Der Alkohol liefert, wenn er mit dem nämlichen Körper zusammengebracht wird, Salzsäure und Benzoeäther.

Alle diese Thatsachen lassen sich aus der Theorie erklären, von der wir später sprechen werden; es giebt aber deren noch andere, wozu sie den Schlüssel noch nicht liefert, und von denen jetzt die Rede seyn wird.

1) Das Bittermandelöl präexistirt nicht, sondern bildet sich erst unter Mitwirkung des Wassers.

2) Werden die Mandeln mit Alkohol behandelt, so geben sie das Amygdalin, ein eigenthümliches stickstoffhaltiges Produkt; dieses kann wieder Bittermandelöl oder Benzoesäure unter Einwirkung von Salpetersäure liefern.

5) Der Harn der grasfressenden Thiere enthält eine stickstoffhaltige Säure, die Hippursäure, welche durch verschiedene Einflüsse in Benzoesäure verwandelt wird.

2971. Für jetzt müssen wir uns also auf die Prüfung der erklärlichen Thatsachen beschränken. Wir lassen hier die von Liebig und Wöhler aufgestellten Formeln folgen.

$C^{28}H^{10}O^{2}$ — unbekanntes Radikal oder Benzoyl
$C^{28}H^{10}O^{2}+H^{2}$ — Benzoylwasserstoff oder Bittermandelöl
$C^{28}H^{10}O^{2}+Ch^{2}$ — Benzoylchlorid
$C^{28}H^{10}O^{2}+Cy^{2}$ — Benzoylcyanid
$C^{28}H^{10}O^{2}+S$ — Benzoylsulphurid
$C^{28}H^{10}O^{2}+O$ — wasserfreie Bezoesäure
$C^{28}H^{10}O^{2}+O+H^{2}O$ — sublimirte Benzoesäure
$C^{8}H^{8}+(C^{28}H^{10}O^{2}+O)+H^{2}O$ — Benzoeäther
$C^{28}H^{10}O^{2}+Az^{2}H^{4}$ — Benzamid

Beleuchtet man das, was diese Formeln auszudrücken streben, etwas näher, so scheint es, daß das Benzoyl mit dem Kohlenoxyd und das Benzoylchlorid mit dem Chlorkohlenoxyd verglichen werden könnte, so wie die Benzoesäure der Kohlensäure oder eigentlich der Oxalsäure entsprechen würde. Es führt dieß dann zu der Annahme

$C^{28}H^{10}$ = Benzogen
$C^{28}H^{10}O^{2}$ = Benzogenoxyd, welches ein neues dem Kohlenoxyd ähnliches Radikal bildet.

Es setzt dieß die Existenz eines besondern Kohlenwasserstoffs voraus, wodurch jedoch die oben aufgestellten Formeln nicht modifizirt werden.

2972. Alle diese Thatsachen lassen sich aber auch wieder auf eine ganz andere Weise ausdrücken, wenn man die stöchiometrischen Formeln dieser verschiedenen Körper folgendermaßen aufstellt:

$C^{28}H^{10}$ würde das Radikal der erwähnten Verbindungen seyn.

Nimmt man nun an, dieses Radikal könne wie der Stickstoff ein Alkali bilden, indem es sich mit sechs Volumen

wasserstoff verbindet, so hätte man für Benzoylwasserstoff $C^{28}H^{10},H^{4}+2C^{28}H^{10}O^{3}$.

Das Chlorid, Sulphurid und Cyanid werden dann durch folgende Formeln ausgedrückt

$C^{28}H^{10}Ch^{6}+2C^{28}H^{10}O^{3}$
$C^{28}H^{10}Cy^{6}+2C^{28}H^{10}O^{3}$
$C^{28}H^{10}S^{3}+2C^{28}H^{10}O^{3}$

Man erhielte dann benzoesaure Chloride, Sulphuride oder Cyanide, welche dem doppelt chromsauren Chlorkalium entspräche, welches Peligot entdeckt hat.

Die übrigen Formeln würden dann sehr einfach seyn

$C^{28}H^{10}O^{3}$ — wasserfreie Benzoesäure
$C^{28}H^{10}O^{3},H^{2}O$ — wasserhaltige Säure
$C^{28}H^{10}O^{3},C^{8}H^{8},H^{2}O$ — Benzoeäther
$C^{28}H^{10}O^{2},Az^{2}H^{4}$ — Benzamid

Aus diesen bekannten Thatsachen läßt sich sonach durchaus nicht entscheiden, welches von den beiden hier folgenden Radikalen

$C^{28}H^{10}O^{2}$ Benzoyl
$C^{28}H^{10}$ — Benzogen

anzunehmen seyn möchte. Ja man weiß nicht einmal, ob in den bisher betrachteten Verbindungen das Radikal sich in der ersten oder in der zweiten der hier angegebenen Formeln befindet. Man darf sogar mit Sicherheit schließen, daß auf die bereits untersuchten Benzoeverbindungen mindestens drei verschiedene Theorien angewendet werden können, und daß erst neue Beobachtungen gemacht werden müssen, bevor man sich über ihre Natur bestimmt wird aussprechen können. Uebrigens ist, in Folge der Untersuchungen von Liebig und Wöhler, dieser Theil der organischen Chemie am weitesten vorwärts geschritten.

2975. Aus diesen Betrachtungen, wenn ich mich nicht täusche, geht hervor, daß sich nicht alle organische Verbindungen auf gleiche Weise modeln lassen. Diejenigen, welche alles auf die Theorie der Oxyde beziehen wollen, oder die, welche überall hydratische Kohlenwasserstoffe zu sehen glau-

den, verfallen in den nämlichen Irrthum, wie derjenige, w
cher fortführe, hartnäckig Sauerstoff im Ammoniak u
Wasserstoff im Kalium zu suchen.

Die Chemiker werden endlich sich überzeugen, daß
auch in der organischen Chemie, gerade wie in der Mine
chemie, Oxyde und Wasserstoffverbindungen giebt, die
in gewissen Punkten einander gleichen, während sie in
dern wieder sich von einander unterscheiden, und daß j
Gruppe ihre besondere Theorie erfordert. Wollte man z
Beispiel alle Thatsachen der organischen Chemie so erklär
daß man annähme, die organischen Substanzen wären
nach den Gesetzen gebildet, welche uns die Aethertheorie le
so würde man wahrscheinlich irren. Dasselbe fände o
Zweifel statt, wenn man nach dem Beispiele von Ber
lius annehmen wollte, daß in allen organischen, sauerst
haltigen Körpern der Sauerstoff stets nur als negati
oxydirendes Element, niemals aber als Wasser vorh
den sey.

Eine Theorie, welche auf alle organischen Verbind
gen allgemein anwendbar wäre, ist gegenwärtig kaum de
bar. So verhält es sich zum Beispiel mit dem jüngst vor
schlagenen Gesetze:

„Daß zwei zusammengesetzte Körper sich nur dann v
einigen könnten, wenn sie einen gemeinschaftlichen Gru
stoff oder wenigstens ein isomorphes Element enthalten."

Ueber den Werth einer solchen Theorie läßt sich ni
entscheiden, da der Urheber derselben sich nur allein dar
beschränkte, sie hinzustellen. Es leuchtet zwar ein, daß
am besten gekannten Salze dieser Bedingung entsprech
und daß diejenigen Verbindungen, welche derselben min
genügen, im Allgemeinen weniger genau bekannt sind. W
chen Einfluß auf die Theorie der Wissenschaft kann aber ei
Regel haben, zu deren Beweis mehr Zeit erforderlich i
als die organische Chemie bedarf, um auf eine feste Gru
lage gebracht zu werden? Und wie können wir zugeb
daß unsere Ansichten sich empyrischen Formeln dieser Art u
terordnen sollen, während doch alles uns beweist, daß g
rade das Studium der organischen Chemie allein es ist, w

die uns zur Entdeckung der eigentlichen Grundgesetze, denen die Verbindungen unterworfen sind, führen kann.

Man braucht also für diese noch weniger genau gekannten Stoffe keine ausschließliche Meinung anzunehmen, sondern es ist der Erforschung der Wahrheit gewiß günstiger, wenn man alle Meinungen wohlwollend beachtet, sie unpartheiisch mit kritischem Geiste vergleicht, und besonders jede allgemeine Anwendung da vermeidet, wo eine theoretische Ansicht nur für einen speziellen Fall zu passen schien.

Hat der Leser meine Zweifel richtig aufgefaßt, so wird er auch meine Hoffnung für die Zukunft theilen, und überzeugt seyn, daß zur Vollendung der ungeheuren Arbeit, welche noch zu thun übrig bleibt, die vereinten und gewissenhaften Anstrengungen aller Chemiker erforderlich sind; noch mangeln uns Thatsachen, durch deren Entdeckung sich alle diejenigen, welche sich mit diesem Werke befassen wollen, großes Verdienst erwerben können.

2974. Theorie der pyrogenen Substanzen*). Unter diesem Namen und besonders unter Brenzsäuren, versteht man Substanzen, welche durch die Einwirkung des Feuers aus gewissen organischen Stoffen erzeugt werden. Die Bildung derselben ist gewissen Regeln unterworfen, die lange verkannt, aber jüngst sehr glücklich durch Pelouze festgestellt worden. Wir stellen hier die Hauptresultate seiner hierüber gelieferten Untersuchungen zusammen.

Erhitzt man einen reinen organischen Körper, so tritt ein Zeitpunkt ein, in welchem er der zerstörenden Wirkung des Feuers nicht mehr widerstehen kann. Nun vereinigen sich diejenigen seiner Theilchen, welche ihrer chemischen Natur nach einander am meisten entgegengesetzt sind, zu binären Verbindungen, und die noch übrigen Elemente bilden eine feuerbeständigere Verbindung, weil die Substanz zwei Stoffe verloren hat, deren Streben, sich inniger mit einander zu verbinden, unaufhörlich die ursprüngliche Verbindung zu zerstören drohte.

---

*) Diesen Körpern könnte füglich die deutsche Benennung „Brenzstoffe" ertheilt werden. A. d. E.

Pelouze hat sich überzeugt, daß bei dieser Umbildung ternärer Verbindungen im Allgemeinen immer Wasser oder Kohlensäure erzeugt werde. Diese Produkte aber gehen aus der Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs hervor, welche auf Kosten des in der erhitzten Substanz vorhandenen Sauerstoffs statt findet.

Sobald ein organischer Stoff den Hitzgrad erreicht hat, in welchem seine Zersetzung statt finden kann, so tritt auch diese gegenseitige Reaction seiner Bestandtheile ohne Unterbrechung ein. Ueberschreitet man nun diesen Punkt und steigert die Hitze allmählig, so kann eine neue Verbrennung eintreten, in Folge deren auch ein neuer Brenzstoff entsteht.

2975. Die bei verschiedenen Temperaturen erzeugten Brenzprodukte können sehr auffallend von einander verschieden seyn; denn die Gallussäure z. B. verwandelt sich in einer Temperatur von 215° in Kohlensäure und Brenzgallussäure gemäß folgender Reaction:

$$C^{14}H^{6}O^{5} = C^{2}O^{2} + C^{12}H^{6}O^{3}$$

Wird aber die Temperatur schnell auf 250° erhöht, so erhält man Kohlensäure, Wasser und Metagallussäure und Brenzgallussäure zugleich, ohne daß nur die geringste Spur von Brenzgallussäure sich zeigte. Die folgende Formel stellt diese letzten Resultate dar:

$$C^{14}H^{6}O^{5} = C^{2}O^{2} + H^{2}O + C^{12}H^{4}O^{2}$$

Viele Beispiele unterstützen diese erstern Beobachtungen. So verwandelt sich auch die Aepfelsäure in Wasser und Malealsäure*) nach der Formel:

$$C^{8}H^{4}O^{4} = H^{2}O + C^{8}H^{2}O^{3}$$

Die Mekonsäure verwandelt sich in zwei neue Säuren, in die Metamekonsäure und die Pyromekonsäure bei bestimmten Temperaturen und nach folgenden Formeln:

$$C^{14}H^{4}O^{7} = C^{2}H^{2} + C^{12}H^{2}O^{5} \text{ Metamekonsäure}$$

$$C^{14}H^{4}O^{7} = C^{4}H^{4} + C^{10}H^{4}O^{3} \text{ Pyromekonsäure.}$$

*) Wir behalten diesen Namen, durch welchen zuerst im Journal f. prakt. Chemie von Erdmann u. Schweigger-Seidel Bd. 3. S. 28. der französische Ausdruck acide maléique übersetzt wurde, in Ermanglung eines bessern bei. A. d. Ü.

Wenn das Ammoniak eine Basis ist, welche mit den [Sauer]stoffsäuren wasserfreie Salze, und mit den Wasser[stoffsä]uren wasserhaltige Salze bildet, so verhält sich der Koh[lenwa]sserstoff auf gleiche Weise.

Wenn dagegen der Kohlenwasserstoff nur im Zustande [des Ae]thers sich wie eine Basis verhält, so wird auch das [Ammo]niak seinerseits nur im oxydirten Zustand als Basis [wirke]n können. Da es nun äußerst schwierig und selbst [...] seyn würde, die Ammoniakverbindungen auf eine [...] bisherigen so ganz verschiedene Weise zu betrach[ten], so glaubten die Urheber der Aethertheorie keine Aen[derun]g vornehmen zu dürfen, und suchten die Verbindun[gen d]es Kohlenwasserstoffs damit in Einklang zu bringen. [...] konnte man jedoch noch zwischen beiden Theorien [...]; gegenwärtig aber ist diese Frage schon ihrer Ent[scheid]ung näher gerückt.

2964. Wir verweisen in dieser Beziehung auf die [...] im Jahr 1828 von Dumas und Boullay hierüber [aufge]stellten Ansichten. Es lassen sich nämlich dieselben fol[gend]ermaßen vernehmen:

„Das unmittelbare Resultat unserer Untersuchungen [bes]teht darin, daß man den Aether als eine Basis und den [Alk]ohol als ein Hydrat des Aethers betrachtet. Die Mi[sch]ung dieser beiden Körper würde dann seyn:

1 Vol Aetherdampf { 2 Vol. ölbildendes Gas; 1 Vol. Wasserdampf }

1 Vol. Alkoholdampf { ½ Volum Aetherdampf; ½ Vol. Wasserdampf }

„Und der Salpeter-, Benzoe- und Essigäther, die wir [ana]lysirt haben, würde dann zusammengesetzt seyn aus:

½ Vol. Schwefelätherdampf,
½ Vol. Säuredampf

„Der Sauerkleeäther macht eine Ausnahme, und ent[hä]lt

1 Vol. Schwefelätherdampf
1 Vol. Säure

seyn würde, den ursprünglichen Zustand des Kohlenst[illegible] oder Wasserstoffs zu bestimmen, welcher diese innerlich[illegible] Verbrennungen bewirkt; man würde durch diese Entdeck[illegible] der organischen Chemie einen äußerst wichtigen Dienst leist[illegible]

Ich glaube nicht zu irren, wenn ich diese Erschein[illegible] gen jenen anreihe, welche sich bei der Bildung der Am[illegible] darbieten. Durch diese Zusammenstellung gebe ich sogar [illegible] Grad von Wichtigkeit zu erkennen, welche sie für mich [illegible] haben scheinen, indem ich hierdurch andeute, daß ich [illegible] Existenz einer Reihe von Amiden anzunehmen geneigt [illegible] welche durch den Verlust einer aus Sauerstoff und Kohl[illegible] stoff bestehenden Verbindung gebildet werden.

Capitel IV.

Flüchtige organische Säuren.

2977. Die vorausgeschickten Betrachtungen, gegenwärtig die einzigen, welche über das Gesammtgebiet der organischen Chemie im Allgemeinen anzustellen seyn möchten, gewähren schon beim Studium dieser ersten Gruppe von Körpern einigen Nutzen; in der Folge aber werden wir noch häufiger davon Anwendung machen können.

Wir werden in diesem Kapitel die folgenden Säuren betrachten:

Sauerkleesäure	C^4O^3	Ameisensäure	$C^4H^2O^3$
Honigsteinsäure	C^8O^3	Essigsäure	$C^8H^6O^3$
Krokonsäure	$C^{10}O^4$	Milchsäure	$C^{12}H^8O^4$
		Benzoesäure	$C^{28}H^{10}O^3$
		Bernsteinsäure	$C^8H^4O^3$
		Korksäure	$C^{16}H^{12}O^3$
		Kamphersäure	$C^{20}H^{16}O^5$

Wir haben zu diesen Hauptsäuren noch einige andere minder bekannte gestellt und außerdem noch alle Körper, welche sich diesen Hauptstoffen nähern, oder von ihnen abstammen. Namentlich versuchten wir, alle diejenigen Körper zu vereinigen, welche von einem und demselben Radikal abzuleiten sind, denn wir haben die Ueberzeugung, daß dieß das Mittel zur Erleichterung des Studiums ist.

Sauerkleesäure.

Synon. Oxalsäure, Zuckersäure, kohlige Säure. Lat. Acidum oxalicum. Franz. Acide oxalique.

Wiegleb, Crells chem. Journal Bd. 2. S. 6. — Scheele Opuscula II, 187. — Bergmann, Opusc. I, 251. — Westrumb, dessen kleine phys. chem. Abhandl. I, 1. — Richter, dessen neuere Gegenstände VIII, 92. — Berzelius, Ann. de Chim. XCIV, 185. und Ann. de Chim. et de Phys. XVIII, 155. oder Gilbert Ann. XL, 250. und Poggend. Ann. XVII. — Berard, Ann. de Ch. LXXIII, 263. — Vogel, Schweigger J. II, 435 u. VII, 1. — Döbereiner, Schweig. J. XVI, 107. und XXIII, 66. — Dulong, Schweig. J. XVII, 230. — Gay-Lussac, Poggend. Ann. XVII, 171. u. XXI, 586. — Herrman, Poggend. ebend. XVIII, 369. — Turner, Dingler polyt. XLIV, 140. — Boussingault, Ann. d. Ch. et de Ph. LIV. 263.

2978. Die Sauerkleesäure, welche Scheele entdeckte, ist unter den Pflanzensäuren diejenige, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker fast am meisten in Anspruch nahm. Hinsichtlich ihrer Stärke kann sie beinahe mit den stärksten Mineralsäuren verglichen werden; sie wirkt kräftig auf die thierische Oekonomie; sie kann auf sehr verschiedene Weise erzeugt werden, und die Natur bietet sie uns unter sehr verschiedenartigen Umständen schon fertig dar.

Da sie nur Sauerstoff und Kohlenstoff enthält und der letztere darin auf einer niedrigern Oxydationsstufe als in der Kohlensäure sich befindet, so hat man vorgeschlagen, sie kohlige Säure zu nennen. Allein ihr organischer Ursprung und ihre Eigenschaften verhindern ihre Anreihung zu den Mineralsäuren, so lange nämlich die die organischen Körper betreffende Hauptfrage noch unentschieden bleiben wird. Der Name Zuckersäure, unter welchem man sie ehedem auch aufführte, erinnert daran, daß sie auch durch die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker erzeugt werden kann. Allein die Sauerkleesäure entsteht nicht nur durch eine bloße einfache Oxydation des Zuckers, sondern es bildet sich auch Wasser bei dieser Reaction.

Die Sauerkleesäure ist gleich mehreren Mineralsäuren nie vollkommen rein darzustellen, denn sie ist stets noch entweder mit Wasser oder mit Basen verbunden. Die aus ihren Auflösungen krystallisirende Säure hält Krystallwasser zurück, welches ihr in der Hitze entzogen werden kann. Nach dem Austrocknen aber enthält sie immer noch eine gewisse

e Wasser, welches ihr nur dann entzogen werden kann, sie mit Basen vereinigt wird. Sonach kann die Sauer- ure nur im Salzzustand ganz wasserfrei dargestellt n.

Es krystallisirt diese Säure in vierseitigen farblosen, ichtigen Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung. In Luft verwittern sie, indem sie ihr Krystallwasser ver- . Mit Wasser zusammen gebracht, zerspringen die Kry- unter Knistern, wobei sich stets etwas Gas entbindet, e als wenn die Krystalle bei ihrer Bildung etwas von Gase eingeschlossen hätten, welches bei Erzeugung der rkleesäure stets als Nebenprodukt auftritt. Acht Theile Wasser lösen einen Theil trockene Sauerkleesäure auf; nwesenheit von Salpetersäure, oder wenn die Tempe- erhöht wird, ist die Auflöslichkeit dieser Säure bedeu- grösser. Auch im Alkohol ist sie löslich. Um schöne alle davon darzustellen, muß man sie sogar in wäßri- Weingeist auflösen. Sie löst sich unverändert in Schwe- ure und Salpetersäure auf, wenn diese mit Wasser ver- t sind.

Der Geschmack der Sauerkleesäure ist stark sauer und sehr verdünnte Auflösungen röthen die Lackmustinctur ziemlich stark. Erhitzt schmilzt sie anfangs in ihrem allwasser, dann zersetzt sie sich oder verflüchtigt sich mehr minder, je nach der Temperatur. Bei 115° in einer rte erhitzt, zersetzt sie sich unter Entbindung von Koh- ure und Kohlenoxydgas, die in dem Verhältniß von lum zu 5 frei werden. Zugleich geht Ameisensäure über Krystalle von Sauerkleesäure, die nur geringen Wasser- lt besitzt, sublimiren sich in dünnen Schichten. In der rte bleibt nur wenig Kohle zurück. Bringt man die erkleesäure dagegen in eine glühende Röhre, so erzeugt Kohlensäure, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff, ein geringer tz von Kohle und eine fast unbestimmbar kleine Menge s öligen Stoffes.

Die Sauerkleesäure ist an der Luft unveränderlich; ; so verhält sie sich auch in einer Chloratmosphäre, selbst

Wiegleb, Crells chem. Journal Bd. 2. S. 6. — Scheele Opuscula II, 187. — Bergmann, Opusc. I, 251. — Westrumb, dessen kleine phys. chem. Abhandl. I, 1. — Richter, dessen neuere Gegenstände VIII, 92. — Berzelius, Ann. de Chim. XCIV, 185. und Ann. de Chim. et de Phys. XVIII, 155. oder Gilbert Ann. XL, 250. und Poggend. Ann. XVII. — Berard, Ann. de Ch. LXXIII, 263. — Vogel, Schweigger J. II, 435 u. VII, 1. — Döbereiner, Schweig. J. XVI, 107. und XXIII, 66. — Dulong, Schweig. J. XVII, 230. — Gay-Lussac, Poggend. Ann. XVII, 171. u. XXI, 586. — Herrman, Poggend. ebend. XVIII, 369. — Turner, Dingler polyt. XLIV, 140. — Boussingault, Ann. d. Ch. et de Ph. LIV. 263.

2978. Die Sauerkleesäure, welche Scheele entdeckte, ist unter den Pflanzensäuren diejenige, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker fast am meisten in Anspruch nahm. Hinsichtlich ihrer Stärke kann sie beinahe mit den stärksten Mineralsäuren verglichen werden; sie wirkt kräftig auf die thierische Oekonomie; sie kann auf sehr verschiedene Weise erzeugt werden, und die Natur bietet sie uns unter sehr verschiedenartigen Umständen schon fertig dar.

Da sie nur Sauerstoff und Kohlenstoff enthält und der letztere darin auf einer niedrigern Oxydationsstufe als in der Kohlensäure sich befindet, so hat man vorgeschlagen, sie kohlige Säure zu nennen. Allein ihr organischer Ursprung und ihre Eigenschaften verhindern ihre Anreihung zu den Mineralsäuren, so lange nämlich die die organischen Körper betreffende Hauptfrage noch unentschieden bleiben wird. Der Name Zuckersäure, unter welchem man sie ehedem auch aufführte, erinnert daran, daß sie auch durch die oxydirende Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker erzeugt werden kann. Allein die Sauerkleesäure entsteht nicht nur durch eine bloße einfache Oxydation des Zuckers, sondern es bildet sich auch Wasser bei dieser Reaction.

Die Sauerkleesäure ist gleich mehreren Mineralsäuren nie vollkommen rein darzustellen, denn sie ist stets noch entweder mit Wasser oder mit Basen verbunden. Die aus ihren Auflösungen krystallisirende Säure hält Krystallwasser zurück, welches ihr in der Hitze entzogen werden kann. Nach dem Austrocknen aber enthält sie immer noch eine gewisse

Theorie der Substitutionen zur Grundlage dienten, sehr schwierig gewesen seyn.

Die Theorien haben also den Vortheil, daß sie zur genauen Prüfung aller Thatsachen nöthigen, welche damit im Widerspruche stehen, wodurch dann endlich dargethan wird, daß diese Thatsachen entweder nicht richtig aufgefaßt worden, oder daß die Theorie selbst modifizirt werden muß. In einer Wissenschaft ohne Theorie, wie dieß in letzter Zeit die organische Chemie gewesen ist, können sich unrichtige Thatsachen beliebig anhäufen, denn nichts führt zur Erkennung des Irrthums, und nur vom Zufall allein darf man die Entdeckung der Wahrheit erwarten, welche dagegen eine richtige Theorie suchen und entdecken lehrt.

2969. Man könnte durch die vorausgeschickten Betrachtungen veranlaßt werden, die Fettsubstanzen mit den eigentlichen Aethern zu vergleichen; allein bis jetzt scheint mir dieß doch noch nicht ganz rathsam zu seyn. Wir haben obendie Formel des Stearins $C^{140}H^{134}O^5+C^6H^6O^2$ gegeben; aber $C^6H^6O^2$ drückt 2 At. Glycerin aus, von dem 1 At. C^3H^3O seyn würde. Es fragt sich nun, ob diese Verbindung als ein Oxyd oder als ein Hydrat betrachtet werden muß. Im letztern Falle würde seine Formel C^3H,H^2O seyn; bis jetzt aber läßt sich durch keinen Versuch entscheiden, welche von diesen beiden Annahmen die richtige ist. Die Analogie spricht jedoch für die Letztere, wenn man nämlich berücksichtigt, daß das Cetin (Wallrathfett) aus wasserfreien Säuren besteht, welche mit einem Kohlenwasserstoff verbunden sind, der isomerisch mit dem ölbildenden Gase zu seyn scheint.

Geht man von diesem Gesichtspunkte aus, so zeigt sich, daß die Theorie der Fettsubstanzen noch einiger Versuche zu ihrer festern Begründung bedarf; diese sind nun nicht mehr schwierig, seitdem Chevreul jene Theorie auf so sorgfältig beobachtete Thatsachen gegründet hat. Wenn die Gesetze der Substitutionen als richtig angenommen werden dürfen, so muß man z. B. Chlor auf das Glycerin und das Aethal einwirken lassen, und die daraus hervorgehenden Produkte genau untersuchen.

wenn sie unter diesen Umständen mehrere Monate lang dem Sonnenlichte ausgesetzt ist. Von der Salzsäure wird sie unverändert aufgelöst. Konzentrirte Salpetersäure tritt ihr einen Theil ihres Sauerstoffs ab, um sie in Kohlensäure zu verwandeln. Bringt man sie mit der 20 bis 30fachen Menge konzentrirter Schwefelsäure zusammen und erhitzt das Gemenge gelinde, so zersetzt es sich rasch in gleiche Volume Kohlensäure und Kohlenoxydgas, während die Schwefelsäure, die sich dadurch nicht färbt, das in der Sauerkleesäure gebunden gewesene Wasser zurückhält.

Das Manganüberoxyd, braune Bleiüberoxyd, Kobaltüberoxyd, Nickelüberoxyd und die Chromsäure zerstören, wenn sie mit Sauerkleesäure gekocht werden, einen Theil derselben, und erzeugen Kohlensäure aus ihr. Die zugleich auf niedrigere Oxydationsstufen reduzirten Oxyde verbinden sich mit einem Antheil nicht zersetzter Säure. Die Sauerkleesäure reagirt auf Chlor-Goldsolution und entwickelt unter Aufbrausen Kohlensäure, während metallisches Gold niederfällt.

2979. Die Sauerkleesäure ist aus 3 Volumen Sauerstoff und 4 Volumen Kohlendampf gebildet. Dieses Verhältniß läßt sich aus den bei der Zersetzung mittelst Schwefelsäure sich ergebenden Produkten ermitteln; auch läßt es sich aus der Goldmenge berechnen, welche die Sauerkleesäure reduzirt. Es ist demnach die wasserfreie Oxalsäure, so wie sie im sauerkleesauren Blei existirt, zusammengesetzt aus:

4 At. Kohlenstoff	153,04	oder	33,77
3 At. Sauerstoff	300,00	—	66,23
	453,04		100,00

Die getrocknete Sauerkleesäure enthält:

1 At. Sauerkleesäure	453,04	oder	80,10
2 At. Wasser . .	112,48	—	19,90
	565,52		100,0

Endlich enthält die auf nassem Wege krystallisirte Sauerkleesäure:

1 At. trockne Sauerkleeſ.	453,04	oder	57,30
6 At. Wasser . . .	337,44	—	42,70
	790,48		100,00

Die Sauerkleesäure ist viel stärker als die Kohlensäure, obschon diese mit mehr Sauerstoff verbunden ist, und dasselbe Radikal enthält; man könnte hieraus die Vermuthung schöpfen, daß sie nicht einfach aus Kohlenstoff und Sauerstoff gebildet sey; allein aus zahlreichen Versuchen ergiebt sich mit Sicherheit, daß sie wirklich auf die angegebene Weise zusammengesetzt ist. Dulong suchte diese Anomalie zu erklären, indem er die Sauerkleesäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet, die aus Kohlensäure und Wasserstoff zusammengesetzt ist. Nach ihm ist also die getrocknete Säure die eigentliche Sauerkleesäure oder Wasserstoff-Kohlensäure (Hydrocarbonsäure). Die krystallisirte Säure ist die wasserhaltige Wasserstoff-Kohlensäure. Die wasserfreie nebst dem Sauerstoff der Basis, mit welcher sie verbunden ist, würde Kohlensäure bilden, welche seiner Annahme gemäß, in den sauerkleesauren Salzen unmittelbar mit den Metallen selbst vereinigt seyn soll.

Diese Ansichten stimmen ganz mit der Zusammensetzung der sauerkleesauren Salze überein, denn in diesen Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Säure gerade dreimal so groß als der in den dadurch gesättigten Basen, was gerade vier Atome Sauerstoff auf vier Atome Kohlenstoff ausmacht. Die meisten Eigenschaften der Sauerkleesäure lassen sich auch sehr gut durch diese Hypothese erklären. Die Salpetersäure würde dann den Wasserstoff der Wasserstoffsäure unter Kohlensäure-Entbindung verbrennen, wie sie dieß bei der Hydrochlorsäure thut, wobei sie das Chlor frei macht. Das Goldchlorid, indem es den Wasserstoff, vermöge seines Chlorgehalts daraus aufnimmt, würde eine gleiche Wirkung äußern. Die Wirkung der besonderen (s. §. 773) Oxyde würde ganz mit der des Manganüberoxydes auf die Salzsäure verglichen werden können. Man kann diese Erscheinungen auch sehr gut erklären, wenn man die Sauerkleesäure als eine Sauerstoffsäure betrachtet; übrigens, wenn man sie für eine Wasserstoffsäure hält, so ist es schwierig zu erklären, warum die Kohlensäure nicht durch das Chlor aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff ausgetrieben wird. Die folgenden Formeln drücken beide Ansichten aus:

		Dulong.
Wasserfreie Säure	C^4O^3	existirt nicht
Wasserhaltige —	$C^4O^3H^2O$	C^4O^4,H^2
Krystallisirte —	$C^4O^3H^6O^3$	$C^4O^4,H^2+H^4O^2$
Sauerkleesaures Blei	C^4O^3,PbO	C^4O^4,Pb

2980. Die Sauerkleesäure läßt sich auf verschiedene Weise erzeugen. Kali- und Natronhydrat bilden in einer Temperatur von 200° nach Gay-Lussacs Versuchen mit vielen Pflanzenstoffen sauerkleesaure Salze, wenn die Luft dabei nicht einwirken kann. Ferner bilden der Zucker, die Stärke, die Holzfaser, die Seide, die Wolle und überhaupt die meisten organischen Substanzen, Sauerkleesäure, wenn sie mit der gehörigen Menge Salpetersäure behandelt werden. Um sie mit Leichtigkeit rein darzustellen, zieht man den Zucker vor. Aus 5 Th. Zucker und 30 Th. Salpetersäure von 1,12 spez. Gew. erhält man 1 Th. Sauerkleesäure. Anfangs erhitzt man nur gelinde, läßt dann aber das Gemenge kochen, und dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ab. Bei dieser Reaction entbindet sich sehr viel Kohlensäure und salpetrige Säure, und die letztere kann wieder angewendet werden zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure. Die aus der syrupdicken Flüssigkeit anschießenden Krystalle läßt man abtropfen und krystallisirt sie um. Wenn man bei dieser Operation zu viel Salpetersäure anwenden wollte, so würde man den Zucker ganz in Kohlensäure verwandeln. Würde man im Gegentheil zu wenig Salpetersäure anwenden, so erzeugte sich statt Sauerkleesäure nur Oxalwasserstoffsäure (acide oxalhydrique).

Robiquet empfiehlt folgendes Verfahren als sehr zweckmäßig. Man erhitzt in tubulirten Retorten 24 Stärkmehl mit 72 Th. Salpetersäure. Ist die Einwirkung der Säure vorüber, so giebt man noch 24 Th. hinzu. Hierauf läßt man die Flüssigkeit krystallisiren, und erhält ungefähr 5 Th. Sauerkleesäure. Man gießt nun auf die Mutterlauge nach und nach wieder 24 Th. Salpetersäure, und läßt wieder krystallisiren, wodurch man 2 Th. Sauerkleesäure erhält. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt und man er-

ule dann aus 24 Th. Stärkmehl und 144 Salpetersäure ungefähr 12 Th. Sauerkleesäure.

Der Vortheil, die Salpetersäure nach und nach auf die Substanz einwirken zu lassen, besteht darin, daß diese Säure nicht so leicht auf die schon gebildete Oxalsäure reagiren kann. In den ersten Flüssigkeiten ist zwar viel Oxalwasserstoffsäure, allein ihre Gegenwart bringt keinen Nachtheil, weil sie nicht krystallirt und sich selbst wieder leicht durch neue Zugaben von Salpetersäure in Oxalsäure umwandelt. Es ist sonach keinem Zweifel unterworfen, daß diese allmählige Einwirkung der Salpetersäure vorgezogen werden muß. Durch allmähliges Eintröpfeln der Säure in die Retorte würde vielleicht dasselbe Resultat erzielt werden, ohne daß dann die Dauer der Operation so übermäßig verlängert zu werden braucht.

Die Sauerkleesäure ist in der Natur sehr verbreitet. Das saure oxalsaure Kali (Sauerkleesalz) findet sich in dem Safte vieler Pflanzen und zwar unter andern in Oxalis acetosella, Rumex acetosa, Rumex acetosella, Oxalis corniculata, Geranium acetosellum. Vorzüglich aus den ersten beiden und besonders aus Oxalis acetosella wird es gewonnen. Das Natron ist in den Vareckſorten als sauerkleesaures Salz vorhanden. Die Lichenarten, welche auf Kalksteinen wachsen, enthalten fast alle sauerkleesauren Kalk und zwar in solcher Menge, daß man es daraus selbst in ziemlicher Masse abscheiden könnte. Zuweilen findet man dieses auch in regulären mikroscopischen Krystallen in den Gefäßen der Pflanzen und besonders in denen, welche vor Alter abgestorben sind; es ist dann offenbar ihrem Wachsthume nachtheilig, weil es das Aufsteigen des Saftes hindert. Die Oxalsäure soll sich ferner im freien Zustande in der häutigen Hülle der Kichererbsen finden, und mit Kalk verbunden hat man sie auch in gewissen Harnsteinen entdeckt. Diese Harnsteine sind sogar die gefährlichsten, denn man kann sie ihrer bedeutenden Härte wegen selbst poliren wie Marmor. Sie sind auf der Oberfläche sehr rauh und zuweilen sogar mit Spitzen versehen, welche die Harnblase verletzen; sie färben sich dann braunroth von dem aus den

Wunden fließenden Blute. Ihrer Aehnlichkeit mit den Maulbeeren wegen hat man ihnen den Namen Maulbeersteine gegeben.

Endlich findet man in einigen Braunkohlen basisch oxalsaures Eisenoxyd, welches die Mineralogen Humboldtin, Oxalit oder Eisenresin nannten.

Die Sauerkleesäure wird aus dem Sauerkleesalz ausgeschieden. Man löst zu dem Ende dieses Salz in heißem Wasser auf, und fällt die Oxalsäure durch essigsaures Blei als oxalsaures Blei. Wird hierauf der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich schwefelsaures Blei und die Sauerkleesäure wird frei. Um die überschüssige Schwefelsäure wieder wegzuschaffen, digerirt man die Flüssigkeit mit Bleiglätte oder oxalsaurem Baryt. Das oxalsaure Blei kann auch zersetzt werden, indem man es im Wasser aufschlämmt und hierauf Schwefelwasserstoff durchleitet. Es bildet sich dann unauflösliches Schwefelblei und freie Sauerkleesäure. Die aus dem Sauerkleesalz abgeschiedene Oxalsäure bildet viel schwieriger schöne Krystalle, als die mittelst Salpetersäure bereitete; wahrscheinlich rührt dieß von etwas löslicher organischer Substanz her, welche im Sauerkleesalz noch vorhanden ist. Man beseitigt das der Krystallisation entgegenstehende Hinderniß dadurch, daß man die Auflösung mit etwas Salpetersäure kochen läßt.

Die Sauerkleesäure wird beim Kattundruck und zur Vertilgung der Rostflecken angewendet.

2981. Sauerkleesaure Salze oder Oxalate. Die Oxalsäure kann sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Basen verbinden. Man kennt nämlich neutrale oxalsaure Salze, in denen die Säure dreimal mehr Sauerstoff als die Basis enthält; ferner doppelt und vierfach, halb- und zwei Drittel oxalsaure Salze *).

Die wasserfreien oxalsauren Salze werden durch die trockne Destillation zersetzt, ohne einen Kohlenrückstand zu

---

*) In diesen verhält sich, wenn man in den Neutralsalzen das Verhältniß der Säuremenge zur Basismenge wie 1:1 annimmt, dann die Säure und Basis der Reihe nach wie 2:1, 4:1, 1:2, 2:3.

hinterlassen, und es läßt sich schon voraus bestimmen, daß die Basen, welche in der Rothglut die Kohlensäure zurückhalten, mit dieser Säure verbunden bleiben, während sich Kohlenoxydgas entbindet. Diejenigen Basen, welche dagegen unter gleichen Umständen die Kohlensäure verlieren und schwierig reduzirbar sind, bleiben als Oxyd zurück, während sich die Säure in gleiche Volume Kohlensäure und Kohlenoxyd zersetzt. Diejenigen Basen aber, welche leicht reduzirbar sind, treten ihren Sauerstoff an die Sauerkleesäure ab und verwandeln diese in Kohlensäure. Endlich giebt es noch Fälle, welche zwischen den beiden vorher erwähnten stehen, indem nämlich das Metalloxyd nur theilweise reduzirt wird.

Erhält ein oxalsaures Salz Wasser, so sind die Resultate seiner Zersetzung etwas verwickelt, indem sich Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff erzeugen. Dulong hat gefunden, daß die sauerklesauren Salze von Wismuth, Kupfer, Quecksilber und Silber reines Metall und Kohlensäure liefern. Die Blei- und Zinksalze liefern dagegen Unteroxyde, Kohlenoxyd und Kohlensäure. Endlich der oxalsaure Baryt, Strontian und Kalk, welche Wasser enthalten, geben kohlensaure Salze, nebst Kohlenoxydgas und Kohlensäure, wobei zugleich auch Wasser frei und brenzliches Oel und Essigsäure erzeugt wird.

Die neutralen oxalsauren Salze von Kali, Natron, Lithion, Beryllerde- und Chromoxyd sind im Wasser sehr leicht löslich. Dagegen sind die Mangan- und Eisensalze nur schwierig löslich, werden aber durch Säurezusatz viel auflöslicher. Die übrigen Oxalate sind unauflöslich oder nur sehr wenig löslich, wenn sie vollkommen gesättigt sind. Einige derselben lösen sich sehr leicht in einem Säureüberschuß, und die saure oxalsaure Thonerde deliquescirt sogar. Im Allgemeinen nimmt die Löslichkeit der neutralen leicht auflöslichen Oxalate ab, wenn sie sauer werden, während dagegen ein Säureüberschuß bei den neutralen wenig löslichen oder unauflöslichen, den entgegengesetzten Effekt hervorbringt.

Die Oxalate sind unter allen Salzen, welche organische Säuren enthalten, am schwierigsten durch die Mineral-

Man wendet das Sauerkleesalz gleich einer schwach[en] Säure auch zum Blankbeitzen der Metälle an, und scha[fft] damit Dinten- und Rostflecken aus Zeugen; dabei bildet si[ch] dann oxalsaures im Wasser lösliches Eisenoxyd. Da d[as] oxalsaure Eisenoxydul sich leichter als das Oxydsalz bild[et], so erreicht man diesen Zweck leichter, wenn man die Auf[lö]sung des Sauerkleesalzes, ehe man die fleckige Wäsche hi[n]einbringt, mit Zinn kochen läßt. Das sich bildende oxalsa[ure] Zinn, welches wie die Zinnoxydulsalze reduzirend wirkt, brin[gt] das Eisenoxyd auf das Minimum der Oxydation zurück.

Durch Sättigung des Säureüberschusses im zweifa[ch] oxalsauren Kali, mittelst einer andern Basis, lassen sich Do[p]pelsalze erzeugen, welche gewöhnlich im Wasser auflö[s]lich sind.

Sauerkleesaures Natron. Das Neutralsa[lz] schmeckt wenig, ist im Wasser nicht sonderlich auflöslich u[nd] krystallisirt verworren. Ein geringer Kaliüberschuß ve[r]mehrt seine Löslichkeit. Man kennt bis jetzt nur ein Biox[a]lat, aber noch kein Quadrioxalat des Natrons.

Sauerkleesaures Kali-Natron. Die Krystal[le] dieses Salzes gleichen dem äußern Ansehen nach dem Alau[n] und wittern an der Luft aus.

2983. Sauerkleesaurer Baryt. Das neutra[le] Barytsalz ist fast ganz unlöslich. Es wird hydratisch gefäll[t], löst sich in einem Säureüberschuß auf und bildet dann e[in] krystallisirbares saures Salz, welches mehr Auflöslichkeit b[e]sitzt, aber in kochendem Wasser sich wieder in neutrales un[d] ein noch saureres Salz zersetzt, wovon das erstere niede[r]fällt, während das zweite aufgelöst bleibt.

Sauerkleesaurer Strontian. Dieses Salz ist g[e]schmacklos und pulverig. Zu seiner Auflösung bedarf es u[n]gefähr 2000 Th. Wasser; ein Säureüberschuß aber vermeh[rt] seine Löslichkeit.

Sauerkleesaurer Kalk. Er ist gänzlich unlösli[ch] und wird häufig bei Analysen erhalten. Aus sauren Aufl[ö]sungen fällt er nur langsam nieder. Die Salpetersäure

[illegible]säure, und Oxalsäure lösen kleine Mengen davon auf; zuweilen befindet es sich in einem so fein zertheilten Zustand, daß man zu den Filtern sehr dichtes Papier anwenden muß, ja selbst zuweilen doppelte Filter. Diese Erscheinung zeigt sich besonders dann, wenn es aus einer sauren Auflösung niedergefallen ist. Es fällt der oxalsaure Kalk stets als Hydrat nieder, und das Wasser enthält dann ebenso viel Sauerstoff als der Kalk. Durch gelinde Erhitzung läßt es sich daraus wieder entfernen; erhitzt man es aber stark, so erzeugen sich brenzliche Stoffe und man erhält die bereits oben erwähnten Produkte. Es besteht dieses Salz aus:

1 At. Sauerkleesäure	=	453,04 oder	55,99	100
1 At. Kalk . . .	=	356,02	44,01	
wasserfreier oxalsaurer Kalk	=	809,06	87,79	100
2 At. Wasser . . .	=	112,48	12,21	
Oxalsaurer Kalk bei 100° getrocknet		921,56		

2984. Sauerkleesaure Magnesia. Sie ist im Wasser fast ganz unlöslich. Gießt man übrigens oxalsaures Ammoniak in eine sehr verdünnte Auflösung eines Magnesiasalzes, so entsteht kein Niederschlag. Es erzeugt sich dann ein Doppelsalz aus oxalsaurer Magnesia und Ammoniak, welches einen gewissen Grad von Löslichkeit besitzt, und welches selbst aus konzentrirten Flüssigkeiten sich erst nach geraumer Zeit niederschlägt, wenn man das Gemenge von oxalsaurem Ammoniak und Magnesiasalz nicht bis zum Sieden erhitzt. Will man reine oxalsaure Magnesia bereiten, so muß man Magnesia mit Sauerkleesäure digeriren, oder ein Magnesiasalz durch oxalsaures Kali zersetzen.

Sauerkleesaure Thonerde. Das Neutralsalz ist unlöslich; mit Säureüberschuß ist es aber dergestalt leicht löslich, daß es zerfließt.

Sauerkleesaure Thonerde—Kali. Es ist leicht auflöslich, krystallisirt nicht, ist aber auch nicht zerfließlich; man erzeugt es, indem man sauerkleesaures Kali durch Thonerdehydrat sättigt.

Sauerkleesaure Beryllerde ist leicht löslich und nicht krystallisirbar, und zeichnet sich durch einen noch süßern Geschmack vor den übrigen Salzen derselben Basis aus.

2985. Sauerkleesaures Mangan. Das Oxydsalz ist nicht sehr beständig, und selbst bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich unter Kohlensäureentbindung. Dieses Salz besitzt die Eigenschaft, die Löslichkeit des an sich in Wasser sehr wenig löslichen, oxalsauren Manganoxyduls bedeutend zu vermehren. Ein gleiches Verhalten zeigt sich bei den oxalsauren Eisensalzen.

Sauerkleesaures Eisen. Sowohl das Oxydul als das Oxyd geben neutrale und saure oxalsaure Salze. Gewöhnlich erhält man die neutralen Oxalate dieser Basen als wenig lösliche Pulver. Mit einem Säureüberschuß krystallisirt das Oxydsalz in Säulen. Daß das basisch-oxalsaure Eisenoxyd als Mineral gefunden wird, wurde bereits oben erwähnt.

Sauerkleesaures Zink. Es ist im Wasser unlöslich, ebenso wie im Ammoniak, weshalb es leicht von vielen andern oxalsauren Salzen getrennt werden kann.

Sauerkleesaures Kobalt und Nickel. Beide Salze sind im Wasser unlöslich und ebenso in überschüssiger Oxalsäure. Das Wasser, welches sie noch zurückhalten, enthält zweimal so viel Sauerstoff als die Basis. Durch Glühen werden ihre Oxyde reduzirt. Sie sind im Ammoniak löslich, und wenn ein Gemenge von den Auflösungen beider Salze in diesem Alkali der Luft ausgesetzt wird, so fällt das oxalsaure Nickel zuerst daraus nieder und zwar in dem Maaße als das Ammoniak sich verflüchtigt. Das oxalsaure Kobalt präzipitirt sich erst später. Diese Eigenschaften werden bei der Analyse benützt (§. 1931.) Das oxalsaure Kobalt löst sich leichter im kohlensauren als im Aetzammoniak auf.

2986. Sauerkleesaures Kupfer. Das einfache Salz ist hellblau im Wasser unlöslich, dagegen auflöslich in Sauerkleesäure. Es bildet mit mehrern Oxalaten Doppelsalze.

Sauerkleesaures Kupfer — Kali. Beide Oxalate verbinden sich zu gleichen Antheilen, aber das Wasser wird in zwei verschiedenen Verhältnissen davon aufgenommen, wodurch auch zwei verschiedene Krystallformen desselben möglich sind. Enthält das Salz auf ein Atom oxalsau-

Die Sauerkleesäure ist viel stärker als die Kohlensäu-re, obschon diese mit mehr Sauerstoff verbunden ist, und dasselbe Radikal enthält; man könnte hieraus die Vermuthung schöpfen, daß sie nicht einfach aus Kohlenstoff und Sauerstoff gebildet sey; allein aus zahlreichen Versuchen ergiebt sich mit Sicherheit, daß sie wirklich auf die angegebene Weise zusammengesetzt ist. Dulong suchte diese Anomalie zu erklären, indem er die Sauerkleesäure als eine Wasserstoffsäure betrachtet, die aus Kohlensäure und Wasserstoff zusammengesetzt ist. Nach ihm ist also die getrocknete Säure die eigentliche Sauerkleesäure oder Wasserstoff-Kohlensäure (Hydrocarbonsäure). Die krystallisirte Säure ist die wasserhaltige Wasserstoff-Kohlensäure. Die wasserfreie nebst dem Sauerstoff der Basis, mit welcher sie verbunden ist, würde Kohlensäure bilden, welche seiner Annahme gemäß, in den sauerkleesauren Salzen unmittelbar mit den Metallen selbst vereinigt seyn soll.

Diese Ansichten stimmen ganz mit der Zusammensetzung der sauerkleesauren Salze überein, denn in diesen Salzen ist der Sauerstoffgehalt der Säure gerade dreimal so groß als der in den dadurch gesättigten Basen, was gerade vier Atome Sauerstoff auf vier Atome Kohlenstoff ausmacht. Die meisten Eigenschaften der Sauerkleesäure lassen sich auch sehr gut durch diese Hypothese erklären. Die Salpetersäure würde dann den Wasserstoff der Wasserstoffsäure unter Kohlensäure-Entbindung verbrennen, wie sie dieß bei der Hydrochlorsäure thut, wobei sie das Chlor frei macht. Das Goldchlorid, indem es den Wasserstoff, vermöge seines Chlorgehalts daraus aufnimmt, würde eine gleiche Wirkung äußern. Die Wirkung der besonderen (s. §. 773) Oxyde würde ganz mit der des Manganüberoxydes auf die Salzsäure verglichen werden können. Man kann diese Erscheinungen auch sehr gut erklären, wenn man die Sauerkleesäure als eine Sauerstoffsäure betrachtet; übrigens, wenn man sie für eine Wasserstoffsäure hält, so ist es schwierig zu erklären, warum die Kohlensäure nicht durch das Chlor aus ihrer Verbindung mit Wasserstoff ausgetrieben wird. Die folgenden Formeln drucken beide Ansichten aus:

		Dulong.
Wasserfreie Säure	C^4O^3	existirt nicht
Wasserhaltige —	$C^4O^3H^2O$	C^4O^4,H^2
Krystallisirte —	$C^4O^3H^6O^3$	$C^4O^4,H^2+H^4O^2$
Sauerkleesaures Blei	C^4O^3,PbO	C^4O^4,Pb

2980. Die Sauerkleesäure läßt sich auf verschiedene Weise erzeugen. Kali- und Natronhydrat bilden in einer Temperatur von 200° nach Gay-Lussacs Versuchen mit vielen Pflanzenstoffen sauerkleesaure Salze, wenn die Luft dabei nicht einwirken kann. Ferner bilden der Zucker, die Stärke, die Holzfaser, die Seide, die Wolle und überhaupt die meisten organischen Substanzen, Sauerkleesäure, wenn sie mit der gehörigen Menge Salpetersäure behandelt werden. Um sie mit Leichtigkeit rein darzustellen, zieht man den Zucker vor. Aus 3 Th. Zucker und 30 Th. Salpetersäure von 1,12 spez. Gew. erhält man 1 Th. Sauerkleesäure. Anfangs erhitzt man nur gelinde, läßt dann aber das Gemenge kochen, und dampft die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ab. Bei dieser Reaction entbindet sich sehr viel Kohlensäure und salpetrige Säure, und die letztere kann wieder angewendet werden zur Umwandlung des Schwefels in Schwefelsäure. Die aus der syrupdicken Flüssigkeit anschießenden Krystalle läßt man abtropfen und krystallisirt sie um. Wenn man bei dieser Operation zu viel Salpetersäure anwenden wollte, so würde man den Zucker ganz in Kohlensäure verwandeln. Würde man im Gegentheil zu wenig Salpetersäure anwenden, so erzeugte sich statt Sauerkleesäure nur Oxalwasserstoffsäure (acide oxalhydrique).

Robiquet empfiehlt folgendes Verfahren als sehr zweckmäßig. Man erhitzt in tubulirten Retorten 24 Stärkmehl mit 72 Th. Salpetersäure. Ist die Einwirkung der Säure vorüber, so giebt man noch 24 Th. hinzu. Hierauf läßt man die Flüssigkeit krystallisiren, und erhält ungefähr 5 Th. Sauerkleesäure. Man gießt nun auf die Mutterlauge nach und nach wieder 24 Th. Salpetersäure, und läßt wieder krystallisiren, wodurch man 2 Th. Sauerkleesäure erhält. Diese Operation wird noch zweimal wiederholt und man er-

warf. Mit Säuren oder hydratischen Alkalien in der Wärme zusammengebracht, zeigen sich schon diese Erscheinungen. Kommt es mit Kali oder Natronauflösung in Berührung, so giebt das Oxamid nach und nach seinen ganzen Stickstoffgehalt im Zustande von Ammoniak ab und der Rückstand enthält dann allen Kohlenstoff als Oxalsäure.

Das Ammoniak wirkt auf gleiche Weise. Die verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure, ja selbst die Weinsteinsäure, und Oxalsäure verwandeln das Oxamid in Sauerkleesäure, indem sie in Ammoniaksalze übergehen. Die Essigsäure zeigt gar keine Einwirkung auf das Oxamid.

Die konzentrirte Schwefelsäure liefert, wenn sie damit gekocht wird, schwefelsaures Ammoniak und Kohlensäure, welche mit einem gleichen Volum Kohlenoxyd gemengt ist.

Die konzentrirte Salpetersäure verwandelt es in salpetersaures Ammoniak, indem sich Kohlensäure entbindet.

Endlich kann sogar das Wasser nach Henry u. Plisson bei der Temperatur von 224° diese Umwandlung bewirken; allein dieses Experiment giebt kein zuverlässiges Resultat, denn bei dieser Temperatur lösen sich schon die Bestandtheile des Glases zum Theil auf und können sonach sehr leicht die beobachtete Veränderung bewirken.

Das Oxamid reagirt also unter diesen verschiedenen Umständen dergestalt, daß es, indem es ein Atom Wasser zersetzt, Sauerkleesäure und Ammoniak liefert. Man hat also dann

$$C^4O^2Az^2H^4 + H^2O = C^4O^3Az^2H^6.$$

Es geben sonach 100 Th. Oxamid ungefähr 82 wasserfreie Sauerkleesäure und 38 Ammoniak. Das Oxamid kann demnach als aus Kohlenoxyd und einer eigenthümlichen Verbindung oder aus $C^4O^2 + Az^2H^4$ bestehend betrachtet werden. Es ist möglich, daß man erst später wird beweisen können, daß bei diesen Erscheinungen das Ammoniak die Rolle einer Wasserstoffbasis ähnlich den Wasserstoffsäuren spielt. Betrachtet man nämlich die Verbindung Az^2H^4 als

einen dem Cyanogen ähnlichen Körper, so lassen sich ni
nur alle, das Oxamid betreffenden Thatsachen erklären, so
dern auch viele andere, welche später erst in diesem Ban
sorgfältig untersucht werden sollen. Das Oxamid wür
dann, von diesem Gesichtspunkte aus betrachtet, eine d
Cyaniden und Chloriden analoge Verbindung seyn.

Auf jeden Fall aber ist das Oxamid ein Beispiel v
einer Verbindung, an welche sich noch viele ähnliche Körp
anschließen, und die uns bei Betrachtung vieler ähnlicher E
scheinungen, welche sich bei den stickstoffhaltigen Körpern d
bieten, als fester Anhaltspunkt dient. Wenn später d
Oxaläther betrachtet wird, so werden wir sehen, daß dies
Körper unter Einwirkung des Ammoniaks sich ganz in Ox
mid verwandelt, wodurch ein Mittel gegeben ist, sich die
Substanz sehr leicht und bequem zu bereiten.

Honigsteinsäure.

Syn. Lat. Acidum melilithicum. Franz. Aci
mellitique s. Acide mellique

Klaproth, Beiträge Bd. 3. S. 114. — Vauquelin, Sch
rers Journal Bd. 5. S. 566. — Wöhler, Poggendorfs Annalen B
7. S. 325. — Liebig und Wöhler, Poggend. A. Bd. 18. S. 16

2989. Die Honigsteinsäure bildet einen Bestandth
eines in regulären Octaedern krystallisirten Minerals, we
ches man in einigen Braunkohlen Thüringens (Artern) u
der Schweiz findet. Es hat eine honiggelbe Farbe, woh
auch sein Name rührt. Die Honigsteinsäure ist darin m
Thonerde zu einem Salze verbunden.

Um die Säure daraus abzuscheiden, pulverisirt man de
Honigstein und behandelt ihn in der Wärme mit kohle
saurem Ammoniak oder Kali. Es bildet sich dann ein h
nigsteinsaures Alkali, während die Kohlensäure fortgeht, un
die Thonerde niederfällt. Aus dem auflöslichen honigstein
sauren Salz erhält man mittelst Zusatz von essigsaurem Bl
das unlösliche honigsteinsaure Blei, welches man in Wasse

schlämmt und durch einen Strom Schwefelwasserstoff
etzt, der die Honigsteinsäure frei macht.

Diese Säure ist sehr sauer, schmeckt anfangs süßlich und
ennach bitter, ist leicht löslich sowohl im Wasser als im
ohol und krystallisirt in weißen Nadeln. Sie ist sehr be-
dig und wird weder durch Salpetersäure noch durch kon-
trirte Schwefelsäure angegriffen, selbst wenn sie mit bei-
gekocht wird. Durch siedenden absoluten Alkohol aber
d sie in eine neue Säure umgewandelt.

Sie enthält keinen Wasserstoff und besteht aus:

8 At. Kohlenstoff	=	306,04	oder	50,48
3 At. Sauerstoff	=	300,00		49,52
1 At. wasserfreie Säure		606,04		100,0

Die krystallisirte Säure enthält:

1 At. Honigsteinsänre	=	606,04	oder	84,34
2 At. Wasser . . .	=	112,48		15,66
1 At. krystall. Säure	=	718,52		100,00

2990. Honigsteinsaure Salze. Die Honigstein-
ire braucht zu ihrer Sättigung gerade so viel Basis, daß
r Sauerstoffgehalt derselben den dritten Theil von der in ihr
bst enthaltenen Sauerstoffmenge beträgt. Sie bildet weit
hr auflösliche Salze als die Kohlensäure; es läßt sich dieß
hon voraussehen, denn von zwei ähnlichen Körpern, deren
ner ein größeres Atomgewicht als der andere besitzt, bildet
wöhnlich der erstere derselben minder lösliche Verbindungen.

Wird einer konzentrirten Auflösung von honigsteinsau-
m Kali eine Säure zugesetzt, so erhält man einen Niederschlag
n saurem honigsteinsaurem Salze, während alle im Was-
r unlöslichen honigsteinsauren Salze sich durch Zusatz einer
Säure, in der die Basis jenes Salzes auflöslich ist, auch
wieder auflösen. Das honigsteinsaure Ammoniak liefert bei
der Destillation grüne Krystalle, welche Mellamid seyn
können.

Honigsteinsaure Thonerde. Der Honigstein ist
durchsichtig, weich und spröde. Wenn man ihn bis zum Siede-

punkt der Schwefelsäure erhitzt, wird er weiß. Kocht m
ihn als feines Pulver mit Wasser, so wird er in Thone
die zu Boden fällt und in ein sehr saures Salz zersetzt, w
ches sich auflöst. Die Säuren, so wie Kali und Natron
sen es vollständig auf. Es besteht aus:

3 At. Honigsteinsäure	1818,12	oder	40,52
1 At. Thonerde	643,33		15,34
36 At. Wasser	2024,64		45,15
	4486,09		100,00.

Außerdem findet man auch Spuren von Erdharz d
in, welche ihn färben.

Der Niederschlag, der entsteht, wenn man honigst
saures Ammoniak in eine Alaunauflösung gießt, ist ein D
pelsalz, welches in 100 Th. 48 Th. Wasser und 9,5 Th. Th
erde enthält.

Krokonsäure.

2991. Die Krokonsäure ist wie die beiden vori
eine Verbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff. Di
Elemente befinden sich darin in dem folgenden Verhältniß

10 At. Kohlenstoff	=	382,60	oder	48,86
4 At. Sauerstoff	=	400,00		51,14
1 At. wasserfr. Krokonsäure	=	782,60		100,0

Noch weiß man nicht genau, ob die Krystalle der K
konsäure Wasser enthalten. Die Umstände, unter weld
sie sich bildet, ihre Bereitung und ihre Haupteigenschaf
sind, bereits Bd. II. S. 462 in der Note angedeutet w
den. Die braune Substanz, welche sich in dem Apparat a
setzt, in welchem man Kalium durch Glühen von kohlens
ren Kali mit Kohle bereitet, ist krokonsaures Kali, und
erzeugt sich größtentheils, indem das Kohlenoxyd durch d
Kalium bei mäßig hoher Temperatur zersetzt wird. M
muß also bei Bereitung des Kaliums, dieses in der Vorla
so schnell als möglich zu kondensiren suchen. Das Wass
verändert die fragliche braune Substanz, was schon an d
Farbenänderung zu erkennen ist, und vielleicht erzeugt s

das krokonsaure Kali nur unter Einfluß dieses Wassers. Wie dem auch sey, die Auflösung liefert durch langsames Abdampfen anfangs Krystalle von krokonsaurem Kali, dann Krystalle von doppeltkohlensaurem und oxalsaurem Kali. Die Krokonsäure bleibt noch in einer Hitze von 100° unverändert, aber bei höherer Temperatur zersetzt sie sich und hinterläßt einen kohligen Rückstand. Durch Chlor und Salpetersäure wird sie zerstört, und es bildet sich dann eine andere Säure, welche noch nicht untersucht worden ist.

2992. Krokonsaure Salze. Diese sind gelb oder mehr oder weniger dunkel röthlich-gelb. Das Baryt- und Kalksalz ist blaßgelb und beinahe unlöslich. Die Magnesia-, Thonerde-, Manganoxydul-, Zink-, Kobalt-, Nickel- u. Chromsalze geben mit dem krokonsauren Kali keinen Niederschlag. Das krokonsaure Blei wird durch Schwefelsäure nur unvollkommen zersetzt. Wird krokonsaures Kali mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber gemengt, so erzeugt sich ein wenig lösliches Doppelsalz von krokonsaurem Silber-Kali.

Krokonsaures Kali. Es ist im warmen Wasser löslicher als im kalten; der Alkohol löst es gar nicht auf. Es krystallisirt in orangefarbigen Nadeln, und schon ein Minimum desselben vermag große Quantitäten Wassers zu färben. Im Allgemeinen sind die krokonsauren Salze schön gefärbt, und einige derselben können vielleicht in Zukunft noch als Farben angewendet werden. Das krokonsaure Kali schmeckt scharf wie eine Säure, selbst wenn es alkalisch reagirt; durch Schwefelsäure wird es zersetzt und die Salpetersäure und das Chlor zerstören es. In gelinder Wärme verwittert es. Bei höhern Hitzgraden, wenn dieselben die Rothglut noch nicht erreichen, verwandelt sich das Kalisalz in kohlensaures Kali, Kohlensäure und Kohlenoxyd unter Erglühen der Masse. Das neutrale verwitterte Salz besteht aus 1 Atom Krokonsäure und 1 At. Kali, oder enthält in 100 Th. 57,09 Th. von ersterer und 42,91 Kali. Das krystallisirte Salz enthält vier Atome Wasser und in 100 Th. 85,89 wasserfreies Salz und 14,11 Wasser.

Ameisensäure.

Syn. Lat. Acidum formicicum, Franz. Acide formique.

Marggraf, chem. Schrift. 1761. I, 340. — Afzelius Arvidson und Oehrn, Dissert. de acido formicarum 1777. Auch in Maquers Wörterbuch übers. von Leonhardi I, 180. — Hermbstädt, Crells Ann. 1784. II, 209. — Lowitz, ebend. 1793. I, 221. — Fourcroy und Vauquelin, Gilberts Ann. XV. 470. — Gehlen, Schweigg. IV, 1. — Berzelius, Ann. de Ch. et de Ph. IV. 109. u. Schweigg. J. LXII, 364. 373. — Goebel, Schweigg. J. XXXII, 345. u. LXV, 154. — Doebereiner, ebendas. XXXII, 314. u. LXIII, 366. — Lecanu, Journ. de Pharm. VIII, 552. — Geiger, Ann. der Pharm. I, 54. — Liebig, ebendas. 1832. I, 204. — Pelouze, Journ. de Pharm. 1832. avril. 173. u. Ann. de Ch. et de Ph. XLVIII. 395.

2995. Zuerst wurde diese Säure in den rothen Ameisen gefunden. Läßt man diese Insekten auf Lackmuspapier umherlaufen, so hinterlassen sie eine rothe Spur, welche durch ein Gemenge von Ameisensäure und Aepfelsäure hervorgebracht wird. Gewöhnlich gewinnt man diese Säure, indem man die Ameisen mit dem doppelten Gewichte Wasser destillirt; sie geht dann in die Vorlage über und wird mit kohlensaurem Kali gesättigt. Das erhaltene ameisensaure Kali wird durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt und das Gemenge destillirt.

Jetzt hat man jedoch nicht mehr nöthig die Ameisen zu destilliren, wenn man Ameisensäure bereiten will, denn Döbereiners schöne Beobachtungen lehrten uns ein viel bequemeres Verfahren kennen. Da nämlich die Ameisensäure einer der sauerstoffreichsten Pflanzenstoffe ist, so ist begreiflich, daß durch die Einwirkung des Sauerstoffs auf vegetabilische Substanzen, diese Säuren unter günstigen Umständen wird erzeugt werden können. Dieß ist auch wirklich der Fall, denn wenn Sauerstoff im Momente seiner Entwicklung aus Ueberoxyden oder aus Metallsäuren, die man gewöhnlich mittelst Schwefelsäure bewirkt, mit Zitronensäure, Weinsteinsäure, Zucker, Holzfaser, Stärkmehl, verdünntem Weingeist, und vielen andern organischen, besonders löslichen vegetabilischen Körpern in Berührung kommt, so verwandeln sich

diese in Ameisensäure. Das Gemenge von Schwefelsäure und Ueberoxyd darf nicht zu sehr vorwalten, weil sonst die Ameisensäure selbst verbrennen würde.

Wir haben bereits oben bemerkt, daß schon durch einfache Destillation der Oxalsäure sich Ameisensäure erzeugt. Weiter unten wird gezeigt werden, daß das Chloral mit Kali- oder Natronauflösung, ameisensaure Salze dieser Basen liefert.

Auch die Blausäure kann mit Hilfe des Wassers, vermöge einer andern Art von Reaction, Ameisensäure bilden. Wenn eine starke Säure auf 4 Atome Blausäure und 6 Atome Wasser einwirkt, so erzeugen sich 4 Atome Ammoniak, welche sich mit jener Säure verbinden, und außerdem noch ein Atom wasserfreie Ameisensäure. Durch eine ähnliche Reaction verwandelt sich eine konzentrirte Auflösung von Cyankalium durch Kochen in ameisensaures Kali und Ammoniak.

Gewöhnlich bereitet man die Ameisensäure mittelst Manganüberoxyd und Weinsteinsäure. Auf 2 Theile dieser Säure wendet man 5 Theile Braunstein und eben so viel Schwefelsäure an, welche man mit der zwei- bis dreifachen Menge Wassers verdünnt. Das Gemenge wird gelinde in einer großen Retorte erhitzt. Es entbindet sich dann viel Kohlensäure, und sobald die Gasentbindung etwas nachgelassen hat, destillirt die Säure über. In der Vorlage findet man dann ein Gemenge von Wasser und Ameisensäure, welche letztere man vom erstern scheidet, indem man sie in ein ameisensaures Salz verwandelt, dieses trocknet und mit Schwefelsäure destillirt. Die Ameisensäure läßt sich leicht entwässern, wenn man sie mit Schwefelsäure unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt.

Die aus Stärke oder Gummi bereitete Ameisensäure besitzt einen widrigen Geruch, der von einer eigenthümlichen öligen Substanz herrührt. Man entfernt diese leicht dadurch, indem man die Säure mit Kalk sättigt, das Salz dann kochen läßt, und es nachher durch eine Säure zersetzt.

Döbereiner empfiehlt folgende Methode als die wohlfeilste. Man löst 1 Th. Zucker in 2 Th. Wasser auf, bringt dann die Flüssigkeit mit 5 Th. Manganüberoxyd in

eine tubulirte Retorte und erwärmt bis 60°. Hierauf gießt man durch den Tubulus unter mäßigem Umschütteln allmählig 3 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit eben so viel Wasser verdünnt worden. Sobald das erste Drittel Schwefelsäure zugegeben worden, entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch die sich entwickelnde Kohlensäure, weshalb man auch das Gefäß fünfzehenmal größer nehmen muß, als das Volum des Gemenges es erforderte. Um jeden Verlust an Ameisensäure zu vermeiden, schließt man den Tubulus und wartet nun ab, bis das Aufbrausen aufgehört hat; hierauf giebt man den Rest Schwefelsäure hinzu und distillirt dann alles fast bis zur Trockne.

Die erhaltene Flüssigkeit besteht aus Ameisensäure, einer geistigen Substanz und aus Wasser. Der Rückstand ist schwefelsaures Manganoxydul und Oxalwasserstoffsäure. Ein Pfund Zucker liefert so viel Ameisensäure, daß fünf bis sechs Unzen Kreide zu deren Sättigung erforderlich sind. Destillirt man nun die gesättigte Flüssigkeit, so erhält man die geistige Flüssigkeit, welche die Ameisensäure begleitet.

Will man reine Ameisensäure darstellen, so muß man die Säure durch kohlensaures Natron sättigen, dann zur Trockne abdampfen, und sieben Theile trockues ameisensaures Natron mit zehen Theilen konzentrirter Schwefelsäure und vier Theilen Wasser destilliren. Unter allen Pflanzenstoffen liefert das Salicin, auf ähnliche Weise behandelt, am meisten Ameisensäure.

Die Ameisensäure hat einen stechendsauren Geruch, gerade wie gereizte Ameisen. Wie die Oxalsäure hält sie noch chemisch gebundenes Wasser zurück, welches ihr erst dann gänzlich entzogen werden kann, wenn sie mit Basen vereinigt wird. Im wasserhaltigen Zustand ist sie liquid, farblos und schmeckt stark sauer; sie kocht bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Wassers etwas übersteigt, und erleidet dabei keine Zersetzung. Nach Gehlen wiegt sie 1,1168. Das salpetersaure Silber und Quecksilber reduzirt sie schon durch bloßes Kochen, wobei sich Kohlensäure entbindet. Die oxydirenden Säuren verwandeln die Ameisensäure in Was-

und Kohlensäure. Die Schwefelsäure zersetzt diese Säure er Entbindung von reinem Kohlenoxydgas, während sie mit dem freiwerdenden Wasser verbindet.

Mit einer Aetzsublimatauflösung erhitzt, reduzirt die eisensäure diesen in Quecksilberchlorür, auf welches sie nicht iter einwirkt, eben so wenig, wie sie auf das Chlorsilber girt. Sie zersetzt die essigsauren Salze, besonders das es- aure Blei, so daß, wenn man einer Auflösung dieses Sal- etwas Ameisensäure zusetzt, sich alsbald Krystalle von eisensaurem Blei bilden, die sich als glänzende Nadeln :nförmig gruppiren; da sie im Alkohol nicht auflöslich sind, können sie dadurch leicht vom überschüssigen essigsauren ei getrennt werden.

Diese verschiedenen Reactionen sind so rein und charak- istisch, daß die Ameisensäure unter allen Säuren am leich- ten zu erkennen ist. Lange wurde die Ameisensäure für sigsäure gehalten, welche durch die Beimischung von etwas ohlriechendem Oel, eine Veränderung erlitten haben sollte. rst durch die genaue Bestimmung ihrer stöchiometrischen ihl, welche beträchtlich kleiner als die der Essigsäure ist, urde dieser Irrthum entdeckt. Die Zusammensetzung der nzentrirten Ameisensäure und der wasserfreien, die sich in n trocknen ameisensauren Salzen befindet, kann durch die esultate ausgemittelt werden, welche die Schwefelsäure bei rer Einwirkung auf sie liefert, so wie auch aus ihrer stö- hiometrischen Zahl. Man findet dann, daß sie besteht aus

4 At. Kohlenstoff	=	153,04	oder 32,85	100
3 At. Sauerstoff . .	=	300,00	64,47	
2 At. Wasserstoff . .	=	12,48	2,68	
1 At. wasserfreie Säure	=	465,52	oder 80,54	100
2 At. Wasser . . .	=	112,48	19,46	
1 At. konzentr. Ameisensäure		578,00		

Die folgende Tafel giebt das Verhältniß zwischen der Dichtigkeit und dem Säuregehalt der mit Wasser verdünnten Ameisensäure an, wie es Gehlen gefunden.

	Reine Säure in Proz.	Spez. Gew.
Konzentrirte Säure	80	1,1168
	40	1,1060
	20	1,1030

Richter giebt das specif. Gewicht der konzentrirt sowohl als der ganz verdünnten Säure höher an, allein Zahlen, welche zwischen innen liegen, scheinen genauer seyn.

2994. **Ameisensaure Salze** oder **Formia** Diese Salze sind alle im Wasser löslich und zersetzen sich Feuer, indem sie Produkte liefern, die noch nicht näher u tersucht sind. Sie reduziren die Silber- und Quecksilbersa und werden durch Schwefelsäure zersetzt, indem sie ei Ameisengeruch von sich geben, der von freiwerdender Sä herrührt. Charakteristisch ist die zersetzende Wirkung der h ßen Schwefelsäure, denn bis jetzt geben nur allein die am sensauren Salze, wenn jene Säure auf sie einwirkt, rein Kohlenoxydgas.

Die Säure eines neutralen Formiates enthält gera dreimal soviel Sauerstoff als die darin befindliche Bas menge. Es giebt auch basische Formiate. In nachfolgent Tafel sind die bis jetzt analysirten ameisensauren Salze ai gezählt.

	Basis.	Säure.	Wasser.
Ameisensaures Kali	55,9	44,1	—
— — Natron . . .	45,8	54,2	—
Dasselbe — krystallisirt	36,3	42.9	20.8
Ameisensaurer Baryt . . .	67,4	32,6	—
— — Magnesia . .	35,1	64,9	—
— — Zinkoxyd . .	42,2	38,9	18.9
— — Kadmiumoxyd	53,8	31.1	15,2
— — Bleioxyd . .	75.2	24,8	—
— — Kupferoxyd .	35,4	32,7	31,9

Die ameisensauren Salze von Kali, Natron und Tho erde sind sehr löslich. Das Bleisalz bedarf dagegen 36 Tl Wasser zur Auflösung. — Das ameisensaure Kupfer eign sich besonders gut zur Bereitung der Ameisensäure; man ze setzt es zu dem Ende durch Schwefelsäure. Es krystallisi

schönen bläulich grünen 6seitigen Prismen, welche die fache Menge Wassers zur Auflösung erfordern und an Luft efflorsciren. Erhitzt schmelzt es und zersetzt sich in ziemlich hoher Temperatur, wobei es einen Rückstand metallischem Kupfer hinterläßt. — Das ameisensaure ber ist nicht beständig; es läßt sich durch Auflösung des beroxydes in der Säure darstellen, wobei man gelinde ärmt. Man erhält rhomboidale, leicht im Wasser lösliche stalle.

Wahrscheinlich würde das ameisensaure Baryt- oder salz der Destillation unterworfen, ein dem Aceton ähnes, aus C^2H^2O bestehendes Produkt geben, während die als Carbonat zurückbleibt. Es wäre sehr zu wünen, daß man dieses Produkt näher untersuchte, denn es rde mit der wasserhaltigen Essigsäure isomerisch seyn issen.

Das ameisensaure Ammoniak hat eine sehr merkwürdige lischung. Es enthält nämlich $C^4H^2O^3 + Az^2H^6$, welches ich durch Wasser H^6O^3 und Blausäure ausgedrückt wern kann. Schon die bloße Destillation bei 200° kann auch ese Umwandlung bewirken, wie dieß bereits Döbereiner zeigt hat. Andererseits weiß man, daß unter Einfluß des Wassers, der Basen oder Säuren, die Blausäure sich in meisensäure und Ammoniak verwandelt, wie dieß von Pelouze und Geiger gezeigt worden.

Essigsäure.

Syn. Lat. Acidum aceticum. Franz. Acide acetique.

Westendorf, Dissert. de opt. acet. conc. etc. Gott. 1772. — Lassone Mém. de l'acad. 1773. p. 60. — Berthollet, Mém. de l'acad. 1783. p. 403. und Crell Ann. 1789. I, 536. — Lowitz Crell Ann. 1790. I, 206. — Adet, Scherer J. II, 170. — Chaptal, Scherer J. II, 102. — Proust, Ann. de Chim. XXXII, 26 u. LXI, 111. — Debit, Scherer J. VIII, 135. — Darracq, ebendas. IX., 615. — Trommsdorff, Gehlen allg. J. d. Chem. V, 573. — Derosne, Ann. de Chim. LXIII, 267. — Richter, dessen Neuere Gegenst. VI, 1. — Chenevix, Gilbert Ann. XXXII, 156. — Mollerat, Ann.

de Chim. LXVIII, 88. — Berzelius, Poggend. II, 233. — Dumas Bullet philom. 1825 p. 7. — Garot, Journ. de pharm. XI 453. — Sebille Auger, Bull. d'Angers I, 129. — Liebig Pogg. Ann. XV. 569. — Kühn, Schweigger J. LIX, 371. — Kastner Neues Archiv, I, 258. — Dingler, dessen polyt. J. XXXIX, 317. — Penot, ebend. XXXVIII, 397. — Pleischl, Erdmann J. XIV, Hft 1 Bericht der Société de pharmacie in Paris über die Abhandlungen welche zur Preisbewerbung in Bezug auf die, die Essigsäurebildung betreffende Aufgabe eingesandt worden sind; J. de pharm. 1832. 39 und Schw. J. LXV. 279. 301.

2995. Die Essigsäure ist ohne Zweifel unter allen Pflanzensäuren die interessanteste. Sie ist in technischer Beziehung äußerst wichtig, die Natur bietet sie uns sehr dar, und sie erzeugt sich am häufigsten bei den verschiedenen Behandlungen, denen man organische Substanzen unterwirft.

Wasserfreie Essigsäure ist bis jetzt noch nicht dargestellt worden. Wird ihr alles Wasser entzogen, das sie ohne sich zu zersetzen, entlassen kann, so ist sie bis zu 17 über Null starr, und wird nun über diesem Temperaturgrad flüssig; bei 120° fängt sie an zu sieden. Sie besitzt einen eigenthümlichen, sauren, durchdringenden Geruch, der mit vieler Luft gemengt, angenehm ist; der Geschmack ist eben so; ihre konzentrirte Säure greift die Haut an, und wirkt beinahe eben so ätzend, wie konzentrirte Schwefelsäure. Lackmus röthet sie sehr stark. Sie zieht die Feuchtigkeit aus der Luft und löst sich in Wasser so wie in Alkohol in jedem Verhältniß auf. Sie besitzt die besondere Eigenschaft, daß ihr spezifisches Gewicht zunimmt, wenn man sie mit Wasser bis zu einer gewissen Grenze verdünnt; ist diese aber überschritten, so vermindert sich ihre Dichtigkeit. Im konzentrirtesten Zustand wiegt sie 1,063 und ihr größtes spezifisches Gewicht ist 1,079.

Folgende von Mollerat entworfene Tafel stellt das spezifische Gewicht der in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser gemengten Essigsäure dar:

das krokonsaure Kali nur unter Einfluß dieses Wassers. Wie dem auch sey, die Auflösung liefert durch langsames Abdampfen anfangs Krystalle von krokonsaurem Kali, dann Krystalle von doppeltkohlensaurem und oxalsaurem Kali. Die Krokonsäure bleibt noch in einer Hitze von 100° unverändert, aber bei höherer Temperatur zersetzt sie sich und hinterläßt einen kohligen Rückstand. Durch Chlor und Salpetersäure wird sie zerstört, und es bildet sich dann eine andere Säure, welche noch nicht untersucht worden ist.

2992. Krokonsaure Salze. Diese sind gelb oder mehr oder weniger dunkel röthlich-gelb. Das Baryt- und Kalksalz ist blaßgelb und beinahe unlöslich. Die Magnesia-, Thonerde-, Manganoxydul-, Zink-, Kobalt-, Nickel- u. Chromsalze geben mit dem krokonsauren Kali keinen Niederschlag. Das krokonsaure Blei wird durch Schwefelsäure nur unvollkommen zersetzt. Wird krokonsaures Kali mit einer Auflösung von salpetersaurem Silber gemengt, so erzeugt sich ein wenig lösliches Doppelsalz von krokonsaurem Silber-Kali.

Krokonsaures Kali. Es ist im warmen Wasser löslicher als im kalten; der Alkohol löst es gar nicht auf. Es krystallisirt in orangefarbigen Nadeln, und schon ein Minimum desselben vermag große Quantitäten Wassers zu färben. Im Allgemeinen sind die krokonsauren Salze schön gefärbt, und einige derselben können vielleicht in Zukunft noch als Farben angewendet werden. Das krokonsaure Kali schmeckt scharf wie eine Säure, selbst wenn es alkalisch reagirt; durch Schwefelsäure wird es zersetzt und die Salpetersäure und das Chlor zerstören es. In gelinder Wärme verwittert es. Bei höhern Hitzgraden, wenn dieselben die Rothglut noch nicht erreichen, verwandelt sich das Kalisalz in kohlensaures Kali, Kohlensäure und Kohlenoxyd unter Erglühen der Masse. Das neutrale verwitterte Salz besteht aus 1 Atom Krokonsäure und 1 At. Kali, oder enthält in 100 Th. 57,09 Th. von ersterer und 42,91 Kali. Das krystallisirte Salz enthält vier Atome Wasser und in 100 Th. 85,89 wasserfreies Salz und 14,11 Wasser.

wird. Endlich ist die Mitwirkung der Luft und des Sa
stoffs nöthig, um durch Essigsäure die Oxydation der letz
Abtheilungen zu bewirken. Einige Metalle der vierten
theilung gehen leicht in essigsaure Salze über, wenn
doppelte Reaction statt findet.

Diese Säure bildet sehr genau bestimmte Neutrals
in welchen die Säure dreimal so viel Sauerstoff enthält,
die Basis. Die besondern Oxyde verwandeln sich zum
in Wasser und Kohlensäure, und werden auf eine niedri
Oxydationsstufe zurückgeführt, auf welcher sie sich mit ei
Theil der frei gebliebenen Säure verbinden. Mit Sc
felsäure und Manganüberoxyd behandelt, bildet sie
Ameisensäure.

2996. Die Essigsäure löst mehrere vegetabilische
animalische Substanzen auf, wie den Kampher, die H
den Faserstoff, das Eiweiß. Sie ist zusammengesetzt au

8 At. Kohlenstoff	= 306,08	oder	47,54	100
6 At. Wasserstoff	= 37,44		5,82	
3 At. Sauerstoff	= 300,00		46,64	
1 At. wasserfr. Essigsäure	= 643,52		85,11	100
2 At. Wasser . . .	= 112,48		14,89	
konzentr. Essigsäure	= 756,00			

Die Essigsäure von 1,08 spez. Gew. ist zusamme
setzt aus:

1 At. wasserfreier Essigsäure	= 643,52	oder	65,59
6 At. Wasser . .	= 337,44		34,41
	980,96		100,00

Aus verschiedenen Versuchen, welche ich zur Be
mung der Dichtigkeit des Dampfes der bei 120° koche
krystallisirten Essigsäure gemacht, habe ich stets gefun
daß jene 2,7 bis 2,8 ist. Es läßt sich dieß nur auf folg
Weise erklären. Im Allgemeinen bildet ein Atom wa
haltige Säure vier Volume Dampf, und wenn nun j
Volum sich selbst wieder mit einem Volum Wasserda

schwindet, so ergiebt sich daraus die erwähnte Zahl. Man hat also:

8 Vol. Kohlenstoff = 3,3728
8 Vol. Wasserstoff = 0,5504
4 Vol. Sauerstoff = 4,4104

8,336 / 4 = 2,08 Dampf der wasserhaltigen Säure.
1 Vol. Wasser . . . = 0,62

2,70 Dampf der noch mehr wasserhaltigen Säure.

Es scheint also, daß während des Kochens die Essigsäure einen dem Maximum ihrer Dichtigkeit entsprechenden Zustand annimmt, und es handelt sich also hier um die gründliche Erörterung einer Frage. Die Mischung der konzentrirten Essigsäure kann durch gleiche Volume Wasserstoff und Kohlenoxyd ausgedrückt werden. Dieß erklärt nun sehr genügend die große Beständigkeit der Essigsäure; der Wasserstoff und das Kohlenoxyd können nicht auf einander einwirken, wenn sie frei sind.

2997. Die Essigsäure existirt in dem Safte fast aller Pflanzen und vielleicht auch in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, jedoch immer nur in geringer Menge. Sie erzeugt sich bei verschiedenen Zersetzungen organischer Stoffe. Die Flüssigkeiten, welche die geistige Gährung durchgemacht haben, werden sauer in Folge einer andern Art von Gährung, welche den Zutritt der Luft erfordert, wobei sich dann Essigsäure bildet. Der Weinessig verdankt seine Säure der Essigsäure. Es ist dieselbe auch ein Produkt der Fäulniß vegetabilischer und animalischer Substanzen. Durch die Einwirkung aufgelöster Alkalien in höherer Temperatur verwandeln sich einige Pflanzensäuren in Essig- und Oxalsäure. Endlich bildet sich fast immer Essigsäure, wenn organische Substanzen der trocknen Destillation unterworfen werden. Durch dieses Mittel und durch die Gährung geistiger Flüssigkeiten wird alle Essigsäure erzeugt, welche man sowohl zu technischen Zwecken als in der Hauswirthschaft verbraucht.

Soll die Essigsäure von den ihr stets beigemen fremdartigen Stoffen gereinigt werden, so muß man si wöhnlich mit einer Basis verbinden, und das gereinigte dann wieder zersetzen. Uebrigens kann man sich auch durch einfache Destillation des Weinessigs schwache E säure verschaffen. Man muß die Operation abbrechen bald der Rückstand die Consistenz der Weinhefe angenon hat. Verbindet man die Kondensatoren mehrerer Gefäß einander, in welchen die Dämpfe bei der Temperatur 100°, 50° u. 15° verdichtet werden, so erhält man Essig von verschiedenen Konzentrationsgraden. Der distillirt ssig enthält immer noch organische Substanzen und häufi gar Ammoniak.

Der **Radikalessig**, oder die Essigsäure, welche durch Destillation des essigsauren Kupfers bereitet, ist konzentrirter und reiner. Er enthält aber demunge noch Wasser, welches in jenem Salz schon existirte und serdem noch Brenzessiggeist oder **Aceton**. Man erl noch reinere Säure, wenn man essigsaures Quecksilbero oder Silber destilliren würde, denn diese enthalten kein stallisationswasser und bilden kein Aceton. Auch durch setzung dieser Salze oder besser noch des essigsauren mittelst Schwefelwasserstoff erhält man konzentrirte säure. Endlich kann man sie darstellen, wenn man ein menge von Schwefelsäure und verwittertem essigsauren oder wasserfreiem essigsauren Natron destillirt. Wendet das erstere Salz an, so enthält das Destillationsprodukt schwefelichte Säure, welche man entweder mittelst Blei oxyd oder durch Manganüberoxyd wegschaffen kann, die schwefelichte Säure in Schwefelsäure umwandeln sodann schwefelsaures Blei oder Mangan bildet.

Zur Konzentration der Essigsäure würde man auc Luftpumpe anwenden können, wenn man sie im Recipi mit konzentrirter Schwefelsäure zusammen brächte. Ge lich benützt man noch die Eigenschaft der verdünnten säure, sich durch Gefrieren in zwei Theile zu scheiden, denen der eine flüssig und weniger säurehaltig ist, wä der andere starr geworden und einen stärkern Säure

itzt. Dieser Effekt zeigt sich beim Gefrieren stets dann, nn der Wassergehalt nicht zu groß ist.

Im Großen wird die Essigsäure durch zwei sehr verliedene Verfahrungsarten gewonnen. Die eine gründet auf die Zersetzung, welche das Holz in der Hitze erlei; die zweite auf die Säuerung, welche die meisten weinßhaltigen Flüssigkeiten beim Kontact mit der Luft von ist erleiden, und in Folge deren sie sich in Essigsäure wandeln. Berthollet glaubte, der Essig unterscheide etwas von der eigentlichen Essigsäure und nannte jenen halb essige Säure (acide aceteux). Die Säure, welman durch Destillation erhält, nannte man ihrer Entsteg wegen brenzliche Holzsäure, und selbst jetzt noch, nn sie nicht von der sie begleitenden Theersubstanz befreit nennt man sie so.

Wir haben hier einstweilen allgemein die jetzt nur selt mehr angewendeten Gewinnungsmethoden, oder diejezen, von welchen erst später ausführlich die Rede seyn ird, angedeutet, wollen aber nunmehr das Verfahren gem angeben, mittelst dessen man jetzt alle konzentrirte Säure reitet, welche im Handel vorkommt.

2998. Man stellt nämlich zuerst reines essigsaures Naon durch mehrmaliges Umkrystallisiren dar, und trocknet dann in einem gußeisernen Kessel ein, wobei man darauf hten muß, daß es nicht in Fluß geräth. Man pulverisirt hierauf, erhitzt es aufs Neue unter beständigem Umrühm mit einem eisernen Löffel in dem Kessel und schlägt es dlich durch ein Sieb von Roßhaaren. Von diesem Pulr bringt man nun 3 Kilogr. in eine tubulirte 6—7 Liter ltende Retorte. Diese Retorte versieht man mit einem Vorstoß und einer Vorlage, welche drei Pinten faßt und angepaßt wird, daß man die Destillationsprodukte theilen und die reichhaltigsten Antheile gesondert erhalten kann.

Auch die Schwefelsäure wird vorbereitet, indem man sie vorher kochen läßt, um die zuweilen in der käuflichen Säure vorkommende salpetrige Säure oder das noch vor-

handene Wasser zu verjagen. Man nimmt nun 9,7 Kil. der also zubereiteten und bis auf 50° wieder erkalteten Schwefelsäure. Man gießt diese Säure in die Retorte und verschließt nun die Tubulirung mit einem Glasstöpsel. Es findet nun eine ziemlich lebhafte Reaction statt, die Masse erhitzt sich, und während nun die Schwefelsäure sich des Natrons bemächtigt, destillirt die freiwerdende Essigsäure schon zum Theil über. Sobald ein Achtel der Säure übergegangen ist, würde die Destillation aufhören, wenn man die Retorte nicht erhitzte. Anfangs feuert man nur sehr gelinde und regulirt die Hitze so, daß das gewaltsame Stoßen der kochenden Flüssigkeit vermieden wird. Ungeachtet dieser Vorsichtsmaaßregeln geht immer etwas Schwefelsäure über und sogar etwas schwefelsaures Salz wird zuweilen mit hinübergerissen. Die Operation ist beendigt sobald die ganze Masse vollkommen fließt. Man nimmt nun die Retorte vom Feuer, erhitzt den Hals stark, und leert das saure schwefelsaure Natron in eine trockne erwärmte Schüssel.

Die ersten Destillationsprodukte sind die schwächsten. Da fast immer etwas Schwefelsäure und schwefelsaures Natron übergeht, so muß man das Destillat über etwas wasserfreies essigsaures Natron rectifiziren. Man theilt die Produkte dieser zweiten Destillation wieder sorgfältig, und erhält gewöhnlich zwei Kilogrammen rektifizirte Säure. Die angewandte Menge kohlensauren Natrons hätte eigentlich nur 1,860 konzentrirte Säure geben sollen, was beweist, daß die Säure 0,140 oder selbst noch mehr Wasser aufgenommen hat, da ohne Zweifel bei den beiden Destillationen auch Verlust statt gefunden hat. Im Durchschnitt enthält die Säure auch 20 Prozent Wasser.

Will man die konzentrirteste Essigsäure darstellen, so muß das erste Drittel des Rektifikationsproduktes besonders aufgefangen werden, denn es ist der schwächste Antheil; das Uebrige ist konzentrirter und von ziemlich gleicher Stärke, so daß, wenn man es gefrieren und nachher sorgfältig abtropfen läßt, es ein fast ganz reines Produkt liefert. Wenn man dieses aufs Neue schmelzt, wieder gefrieren und abtropfen

schönen bläulich grünen 6seitigen Prismen, welche die ...e Menge Wassers zur Auflösung erfordern und an ...uft efflorescirem. Erhitzt schmelzt es und zersetzt sich ...in ziemlich hoher Temperatur, wobei es einen Rückstand ...metallischem Kupfer hinterläßt. — Das ameisensaure ...r ist nicht beständig; es läßt sich durch Auflösung des ...oxydes in der Säure darstellen, wobei man gelinde ...nt. Man erhält rhomboidale, leicht im Wasser lösliche ...le.

Wahrscheinlich würde das ameisensaure Baryt oder ... der Destillation unterworfen, ein dem Aceton ähn... ...es C^3H^6O bestehendes Produkt geben, während die ... als Carbonat zurückbleibt. Es wäre sehr zu wün... ... daß man dieses Produkt näher untersuchte, denn es ... mit der wasserhaltigen Essigsäure isomerisch seyn ...

Das ameisensaure Ammoniak hat eine sehr merkwürdige ...ung. Es enthält nämlich $C^4H^2O^3 + Az^2H^6$, welches ...durch Wasser H^6O^3 und Blausäure ausgedrückt wer... ...kann. Schon die bloße Destillation bei 200° kann auch ... Umwandlung bewirken, wie dieß bereits Döbereiner ...igt hat. Andererseits weiß man, daß unter Einfluß des ...ssers, der Basen oder Säuren, die Blausäure sich in ...eisensäure und Ammoniak verwandelt, wie dieß von Pe... ...uze und Geiger gezeigt worden.

Essigsäure.

Syn. Lat. Acidum aceticum. Franz. Acide acetique.

Westendorf, Dissert. de opt. acet. conc. etc. Gott. 1772. — Las...ne Mém. de l'acad. 1773. p. 60. — Berthollet, Mém. de l'acad. ... p. 403. und Crell Ann. 1789. I, 536. — Lowitz Crell Ann. ... I, 206. — Adet, Scherer J. II, 170. — Chaptal, Scherer J. II, 102. — Proust, Ann. de Chim. XXXII, 26 u. LXI, 111. — ...bit, Scherer J. VIII, 135. — Darracq, ebendas. IX., 615. — Trommsdorff, Gehlen allg. J. d. Chem. V, 573. — Derosne, Ann. de Chim. LXIII, 267. — Richter, dessen Neuere Gegenst. VI, ... — Chenevix, Gilbert Ann. XXXII, 156. — Mollerat, Ann.

sten Produkten sich konzentrirt. Sonach ist es nicht au
lend, wenn gewisse essigsaure Salze bei der Destillation
moniak liefern, welches man in den flüchtigen Produ
findet, und eben so Spuren von Cyanverbindungen, w
im Rückstande verbleiben. Uebrigens ist es als gewiß
zunehmen, daß diejenigen essigsauren Salze, welche au
ner sorgfältig rektifizirten Säure dargestellt worden,
stickstoffhaltiges Produkt liefern.

Eben so wenig kann man die Existenz der von
thollet erwähnten essigen Säuren annehmen. Wä
wirklich vorhanden, so würde sie einen eigenthümlichen
schmack, bei gleicher Dichtigkeit ein geringeres Sättigun
mögen haben und aus ihren Verbindungen durch Essig
ausgetrieben werden können. Begreiflich aber ist es,
ein mit essigsaurem Ammoniak gemengter Essig sich so
halten muß. Der besondere Geschmack und das schwä
Sättigungsvermögen lassen sich leicht aus dieser Ann
erklären. Ferner wenn dieser Essig durch Kali gesättig
mit reiner Essigsäure destillirt wird, so muß das flü
Produkt essigsaures Ammoniak enthalten, und folglic
Eigenschaften haben, die man der sogenannten essigen S
zugeschrieben hat.

Uebrigens bietet die Essigsäure in ihren verschie
Abänderungen Erscheinungen dar, welche neue Untersu
gen erheischen. Ich habe z. B. die Erfahrung gemacht
gewisse Varietäten Essigsäure das rothe Quecksilberoxy
leichter und in viel größerer Menge als andere zu O
reduziren. Ich habe Essigsäure gehabt, welche in der
me mit rothem Präcipitat in Berührung fast nur essigs
Quecksilberoxydul gab. Dagegen gaben der Radikalessi
die krystallisirte Säure nur Spuren davon, indem sie
nur essigsaures Quecksilberoxyd bildete. Weiter unten
ich bei dem Holzessiggeist Gelegenheit nehmen, auf dies
schiedenartige Reaction zurückzukommen, die mir mehr
der Gegenwart einer noch unbestimmten fremdartigen
stanz herzurühren scheint, welche sich in gewissen Varie
der in unsern Laboratorien bereiteten Essigsäure vorfi

Ausserdem hatte Pelletier der Vater, ein sehr genauer Beobachter, Gelegenheit eine Thatsache festzustellen, welche P. Boullay niemals bei seinen, in meinem Laboratorien ausgeführten Versuchen wieder beobachten konnte, obschon er im Großen und mit allen verschiedenen Säurevarietäten operirte, welche er sich entweder selbst bereitete oder sich zu verschaffen im Stande war.

Als nämlich Pelletier mehrere Male Weingeist über Radikalessig destillirte, so überließ er den sehr wenig gefärbten Rückstand der freiwilligen Verdunstung. Er erhielt so vierseitige prismatische Krystalle mit aufgesetzten vierseitigen Pyramiden; einige davon waren vierseitige rechtwinkelige oder auch rhomboidale Tafeln. Dieses Produkt besaß einen eigenthümlichen sauren Geschmack, röthete Lackmus, blähte sich beim Erhitzen auf, und brannte wie eine vegetabilische Substanz, indem sie eine schwammige, leichte voluminöse Kohle hinterließ. Mit ätzendem oder kohlensaurem Kali zusammengebracht, mit welchem letzteren es aufbraust, bildete es ein neutrales, in Nadeln krystallisirbares Salz, welches sehr leicht löslich war. Mit Ammoniak verhielt es sich auf gleiche Weise, und mit Kalk gab es ein lösliches in seidenglänzenden Büscheln anschießendes Salz, welches an der Luft verwitterte.

Der von Pelletier angewendete Essig gab, wenn er allein abgedunstet wurde, nie etwas Aehnliches. Man muß nun dieses Produkt wieder darzustellen suchen, und dann wird sich leicht ermitteln lassen, ob dessen Erzeugung mehr der Beschaffenheit der Säure oder der des Alkohols zugeschrieben werden muß.

Wenn das oben Gesagte jungen Chemikern beweist, daß ungeachtet der wichtigen Untersuchungen, die bereits mit der Essigsäure angestellt worden, dennoch die Körper genauer studirt werden müssen, welche deren Eigenschaften modifiziren, und wenn ich im Stande bin, sie hierdurch aufzumuntern, diesen Gegenstand noch weiter aufzuklären, so ist meine Absicht erfüllt.

3000. Essigsaure Salze oder Acetate. Die neutralen Acetate sind alle leicht löslich im Wasser mit Aus-

nahme des essigsauren Molybdäns und Wolframs, die da in gänzlich unlöslich und des Silber- und Quecksilberoxydu salzes, die sich nur in sehr kleinen Quantitäten darin aufl sen. Mehrere Acetate sind zerfließlich. Um die in Salz enthaltene Essigsäure quantitativ zu bestimmen, muß m sie mittelst Schwefelsäure daraus scheiden, dann abdestil ren, und die in die Vorlage gegangene Säure nach der ihrer Sättigung erforderlichen Basismenge zu schätzen suche Man wendet dazu gewöhnlich kohlensaures Natron oder au kohlensauren Kalk oder Magnesia an, die man nach u nach in die Säure giebt. Hat man dieselbe mit Kalk g sättigt, so füllt man diesen wieder durch oxalsaures Amm niak, wäscht den oxalsauren Kalk wohl aus und glüht ih wodurch er in Aetzkalk verwandelt wird. Diesen verse man wieder mit überschüssiger Schwefelsäure, glüht da aufs Neue und bestimmt dann den Rückstand als schwef sauren Kalk.

Die neutralen essigsauren Salze enthalten in ihr Basis gerade den dritten Theil der in der Säure vorhand nen Sauerstoffmenge. Man kennt mit Ausnahme des sa ren essigsauren Ammoniaks kein anderes saures Acetat; d gegen giebt es verschiedene basische Salze. Die essigsaur Salze zersetzen sich im Feuer und liefern Produkte, welc nach den Graden der Verwandtschaft, welche die Säure m den Basen vereinigt, sehr verschieden ausfallen können. E hitzt man die Acetate der ersten Abtheilung, so ist zu ihr gänzlichen Zerstörung eine hohe Temperatur nöthig; d Säure wird in diesem Falle gänzlich zersetzt, und das Alka bleibt als ein Carbonat zurück, wenn nämlich die Hitze nic so stark war, daß auch dieses ihr nicht mehr widerstehe konnte. Uebrigens wird, wenn auch oft nur vorübergehen in diesem Falle immer ein kohlensaures Salz gebildet. Au ser diesem Rückstand erhält man Kohlensäure, Kohlenoxy und etwas Kohlenwasserstoff, Wasser und Spuren von eine theerartigen Oel und endlich ein Hauptprodukt, nämli Aceton, welches man früher Brenzessiggeist nannte.

Die Essigsäure wird unter Mitwirkung der Wärme vo den Oxyden der zweiten Abtheilung leicht und fast unverän

art abgeschieden. Die Acetate der dritten und vierten Abtheilung liefern bei trockner Destillation Essigsäure und Brenzessiggeist. Der Rückstand besteht aus etwas Kohle, aus dem Metall oder dessen Oxyd, wenn dieses schwer reduzirbar ist. So hinterlassen z. B. das essigsaure Kupfer, Blei und Nickel, nach ihrer Zersetzung, einen metallischen Rückstand, während das essigsaure Eisenoxydul ein schwarzes, das Mangansalz ein braunes und das Zinksalz ein weißes Oxyd zurück läßt.

Endlich verwandeln sich die Acetate der zwei letzten Abtheilungen in hoher Temperatur in Metall, Essigsäure und Kohlensäure. Diejenigen essigsauren Salze, welche im Feuer in Fluß kommen, krystallisiren beim Erkalten in schuppigen Blättchen, an deren eigenthümlicher Struktur und perlmutterartigem Glanze oft das essigsaure Salz sogleich zu erkennen ist.

Manche verdünnte Auflösungen von Acetaten erleiden zuweilen eine freiwillige Zersetzung. Diese Erscheinung zeigt sich zuweilen bei den Acetaten der ersten Abtheilung; die Basis geht dann allmählig in ein kohlensaures Salz über, während sich die Flüssigkeit mit grünlichem Schimmel bedeckt. Es verdient diese Erscheinung näher untersucht zu werden.

Die essigsauren Salze werden leicht erkannt aus dem Essiggeruch, der sich aus ihnen entbindet, wenn sie mit Schwefelsäure behandelt werden, ferner aus den weißen blättrigen und perlmutterglänzenden Niederschlägen, die sie mit salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Silbernitrat geben. Außer diesen Eigenschaften ist noch für die Essigsäure charakteristisch, daß sie mit fast allen Basen auflösliche Salze giebt, und sich unverändert verflüchtigen läßt.

3001. Essigsaures Kali. Will man dieses Salz mit einem Male sogleich weiß erhalten, so müssen die dazu verwendeten Stoffe ganz rein seyn. Nimmt man destillirten Essig und käufliche Pottasche, so muß diese ganz weiß seyn, und während des Abdampfens muß die Flüssigkeit stets Säureüberschuß haben. Läßt man dieß unbeachtet, so kann auch das Minimum einer organischen Substanz, welche selbst der destillirte Essig immer noch enthält, sich unter Einwirkung

des Kali's schwärzen. Es läßt sich dieser Uebelstand übrigens leicht wieder durch Anwendung von thierischer Kohle beseitigen. Wird die Auflösung von essigsaurem Kali bis zur Honigdicke konzentrirt, dann langsam abgeraucht, so erhält man blätterige Krystalle. Trocknet man das Salz, erhitzt es dann bis zum Schmelzen, und läßt es nun erkalten, so erstarrt es zu einer feinblättrigen Masse, der man früher den Namen geblätterte Weinsteinerde (terra foliata tartari) gab. Dieses Salz zerfließt sehr leicht an der Luft und ist nicht nur im Wasser, sondern auch im Alkohol löslich. Der Geschmack ist salzig stechend und erwärmend.

Da das essigsaure Kali eines der auflöslichsten Salze ist, die man kennt, so führe ich hier Osanns Angaben über diesen Gegenstand an. Die vier Beobachtungen, die er angestellt hat, zeigen, daß die Auflöslichkeit einer geraden Linie folgt, und daß die zugehörige Gleichung seyn würde x = 676 + 5t; d. h. 100 Th. Wasser, welche 176 Th. dieses Salzes bei 0° auflösen, würden bei einer andern Temperatur auflösen: 176 + 5 multiplicirt durch die Anzahl Grade des hunderttheiligen Thermometers, welche die Temperatur ausdrückt.

	Salz in 100 Th. Nach Versuchen.	Wasser aufgelöst. Berechnet.
bei 0°	—	176
20°	188	186
13,9°	229	245
28,5°	311	318
62°	492	486
100°	—	676

Auf solche Weise würde die Auflöslichkeit beim Siedepunkt außerordentlich groß seyn.

Läßt man einen Strom Chlor in eine wäßrige Auflösung von essigsaurem Kali gehen, so wird das Gas ohne Entbindung von Kohlensäure absorbirt, und die Flüssigkeit wirkt dann im hohen Grad entfärbend. Es schmeckt dann wie chlorigsaure Salze oder wie oxydirtes Wasser, ohne jedoch einen weißen Flecken auf der Zunge zu erzeugen, und ohne sich wie jenes gegen Silberoxyd zu verhalten. Der Luft ausgesetzt, entbindet es Chlor und verliert seine ent-

[...]nde Kraft. Wird es destillirt, so giebt es Essigsäure, [...] wenig Chlor und keinen Sauerstoff.

Die Kohlensäure zersetzt das in Weingeist aufgelöste [Es]sigsaure Kali; es fällt kohlensaures Kali zu Boden und [E]ssigsäure bleibt aufgelöst, von der ein Theil in Essigäther [s]ich verwandelt.

Erhitzt man essigsaures Kali gelinde mit arsenichter [S]äure, so entbindet sich Kohlenwasserstoffgas, Arsenikwasser[st]offgas, Kohlensäure, wäßriger Brenzessiggeist, und eine [öl]ige Flüssigkeit, die mit metallischem Arsenik gemengt ist. Dieses Oel, welches durch Destillation mit Chlorcalcium ge[re]inigt farblos erscheint, raucht an der Luft stark, riecht äußerst widrig und heißt nach dem Namen des Entdeckers Cadets rauchender Liquor. Weiter unten wird derselbe näher betrachtet werden.

Das geschmolzene essigsaure Kali ist wasserfrei und enthält.

1 At. Essigsäure	= 643,52	oder	52,25
1 At. Kali	= 587,91		47,75
	1231,43		100,00

In der Medizin wird dieses Salz als auflösendes Mittel angewendet. Es findet sich in vielen Pflanzen, die bei der Einäscherung kohlensaures Kali geben.

Essigsaures Natron. Dieses Salz krystallisirt sehr leicht, und wenn die Auflösung etwas Theer enthält, so erhält man sehr große Krystalle, kleinere dagegen aus reinen Auflösungen. Diese Krystalle wittern in trockner Luft aus. Zur Auflösung des essigsauren Natrons sind ungefähr drei Theile kaltes und viel weniger warmes Wasser erforderlich; auch im Alkohol ist es auflöslich, jedoch viel weniger. Seine Auflöslichkeit im Wasser wächst besonders schnell von 30° aufwärts; denn 100 Th. Wasser lösen bei 6° — 25,6 bei 37° — 41,0 und bei 48° — 58,8 Th. essigsaures Natron auf. Es schmeckt bitter, etwas salzig stechend, jedoch nicht widrig. In der Hitze schmilzt es anfangs in seinem Krystallwasser, dann geräth es in den feurigen Fluß, und wenn die Temperatur noch höher gesteigert wird, so erfolgt Zersetzung, wo-

bei dann Kohle, kohlensaures Natron und Brenzessiggei[s]
erzeugt. Dieses Salz besteht aus:

1 At. Essigsäure	=	643,52	oder 62,20	100
1 At. Natron	=	390,92	37,80	
wasserfreies essigs. Natron	=	1034,44	60,51	100
12 At. Wasser	=	674,88	39,49	
kryst. essigs. Natron	=	1709,35		

Das geschmolzene essigsaure Natron nannten die [ä]
mineralische geblätterte Weinsteinerde, im
gensatz zur vegetabilischen oder dem essigsauren [Kali].
Man wendet das essigsaure Natron, wie oben bereit[s er-]
wähnt worden, zur Bereitung der krystallisirten Essig[säure]
an, und wir werden weiter unten sehen, daß es in den [Holz-]
essigfabriken im Großen gewonnen wird, um daraus r[einen]
Holzessig darzustellen. Das noch nicht gereinigte holz[essig-]
saure Natron kann auch zur Bereitung des Natrium[s be-]
nützt werden.

3002. Essisaurer Baryt. Dieses Salz wird [aus]
Schwefelbarium und Essigsäure bereitet. Es schmeckt [...]
stechend und löst sich fast in einem gleichen Gewichte ko[chenden,]
heißen Wassers auf; im kalten Wasser ist es weniger [lös-]
lich. In 100 Th. kaltem Alkohol löst sich ungefähr 1 [Th.,]
im kochenden aber $1\frac{1}{2}$ Th. davon auf.

Läßt man ihn krystallisiren bei einer Temperatur [die]
noch unter 15° ist, so hält er nach Mitscherlich so [viel]
Wasser zurück, daß dessen Sauerstoff sich zu dem Sauer[stoff-]
gehalt der Basis, wie 3 : 1 verhält. Die Krystalle gle[ichen]
dem essigsauren Blei und verwittern. Krystallisirt das [Salz]
aber bei wenigsten 15° oder in noch höherer Temper[atur,]
so bildet es Säulen, welche an der Luft verwittern, [ohne]
ihre Form einzubüßen, und deren Krystallwasser genau [so viel]
Sauerstoff enthält, als die Basis; es besteht sonach aus [1 At.]
Essigsäure, 1 At. Baryterde und 2 At. Wasser.

Unterwirft man den wasserhaltigen essigsauren B[aryt]
der Destillation, so erhält man:

Kohlensauren Baryt	72,2
Kohle	1,2
Aceton	18,3
Wasser	6,6
Kohlenstoffhaltiges Gas	1,7
	100,0

Es läßt sich hier annehmen, daß, wenn das Aceton keine Veränderung in der Hitze erlitte, bloß eine Umwlung des essigsauren Salzes in Aceton und kohlensau Baryt statt fände. Der essigsaure Baryt zersetzt sich, ehe die Hitze bis zur Rothglut gesteigert wird.

Essigsaurer Strontian. Er ist im Wasser leicht ch. Bei 15° krystallisirt, enthält dieses Salz in seiner s gerade noch einmal so viel Sauerstoff, als in seinem stallwasser. Krystallisirt es aus kälteren Auflösungen, so agegen der Sauerstoffgehalt seines Krystallwassers viergrößer als der seiner Basis.

Essigsaurer Kalk. Er krystallisirt in prismatischen nglänzenden Nadeln, welche in der Wärme verwittern, m sie ihr Krystallwasser verlieren. Er löst sich sowohl Wasser als im Alkohol auf, und besteht aus

1 At. Essigsäure	= 643,52	oder	64,37
1 At. Kalk . .	= 356,03		35,64
	999,55		100,0

5003. Essigsaure Magnesia. Sie ist bitter, rierig krystallisirbar, löslich im Wasser und Alkohol und quescirt sehr leicht.

Essigsaure Thonerde. Dieses Salz ist seiner Eischaften wegen besonders geschätzt, und angewendet in Kattundruckereien. Es krystallisirt nicht, ist leicht löszieht Wasser stark an und hat einen stark zusammenzieen Geschmack. Schon in mäßiger Hitze zersetzt es sich die Säure geht fort. Wenn es rein ist, trübt sich seine löfung in der Hitze nicht; enthält sie aber Alaun, schweures Kali, Natron, Magnesia oder Ammoniak salpeteres Kali, oder wohl auch Kochsalz, so wird durch Ern ein Niederschlag bewirkt, der sich aber beim Erkalten Flüssigkeit wieder auflöst.

Die essigsaure Thonerde ist das gewöhnlichste Beitzel in den Kattundruckereien. Da sie im Wasser sehr t auflöslich ist, so kann man sie in sehr konzentrirten Lösungen hierzu anwenden, und da sie deliquescirt, so bt sie beim Trocknen in Breiform auf dem Zeuge, und t sonach auf die Stoffe nicht nachtheilig durch Krystallion. Da sie endlich noch ihre Säure sehr leicht verliert

so giebt sie dem Zeuge, auf welches sie applizirt wird Thonerde oder ein basisches Thonerdesalz ab, wodurch jene dann zur Fixirung der Farbstoffe geeignet wird.

Die in der Fäberei angewendete essigsaure Thonerde bereitet man, indem man Alaun durch essigsaures Blei i der Kälte zersetzt. Es fällt schwefelsaures Blei nieder, wä rend in der Flüssigkeit essigsaure Thonerde und essigsaur oder schwefelsaures Salz der andern Basis vom Alaun a gelöst bleibt, je nach der angewendeten Menge essigsaur Blei's. Die so erhaltene essigsaure Thonerde ist sonach ni rein, allein das damit gemengte Salz wirkt nicht schädl auf die zu fixirenden Farben ein. Bevor man die essigsa Thonerde auf das Zeug applizirt, muß sie mit Gummi, Stä oder selbst mit Pfeifenthon verdickt werden.

Man hat das essigsaure Blei durch den essigsaure Kalk zu ersetzen gesucht, der niedriger im Preise steht; alle dieses Ersatzmittel eignet sich nicht für alle Fälle gleich gu denn viele Farben leiden dadurch, indem es sehr schwieri ist, die daraus gewonnene essigsaure Thonerde frei von Gyp zu erhalten, der in der Färberei oft sehr nachtheilig wirk Die essigsaure Thonerde besteht aus:

3 At. Essigsäure	=	1930,56	oder 75,025
1 At. Thonerde	=	642.33	24,975
1 At. essigs. Thonerde		2572,89	100.00

3004. Essigsaures Mangan. Man wendet auch als Beitzmittel beim Kattundruck an, besonders ab wenn Manganoxyd darauf gebracht werden soll. Man b reitet die essigsauren Mangansalze, indem man essigsaur Kalk und schwefelsaures Mangan zusammenbringt, welch letztere Salz bei der Chlorbereitung als Nebenprodukt erha ten wird. Sättigt man es zuvor mit Kreide, so wird da aus alles Eisenoxyd niedergeschlagen.

Das essigsaure Manganoxydul ist im Wasser und i Alkohol auflöslich und krystallisirt in amethystfarbigen Tafel welche an der Luft sich nicht verändern. Das essigsau Manganoxyd dagegen ist sehr unbeständig, und im Wass leicht löslich; man wendet es in der Färberei an, und e zeugt damit eine braunrothe Farbe.

Ausserdem hatte Pelletier der Vater, ein sehr genauer Beobachter, Gelegenheit eine Thatsache festzustellen, welche P. Boullay niemals bei seinen, in meinem Laboratorien ausgeführten Versuchen wieder beobachten konnte, obschon er im Großen und mit allen verschiedenen Säurevarietäten operirte, welche er sich entweder selbst bereitete oder sich zu verschaffen im Stande war.

Als nämlich Pelletier mehrere Male Weingeist über Radikalessig destillirte, so überließ er den sehr wenig gefärbten Rückstand der freiwilligen Verdunstung. Er erhielt so vierseitige prismatische Krystalle mit aufgesetzten vierseitigen Pyramiden; einige davon waren vierseitige rechtwinkelige oder auch rhomboidale Tafeln. Dieses Produkt besaß einen eigenthümlichen sauren Geschmack, röthete Lackmus, blähte sich beim Erhitzen auf, und brannte wie eine vegetabilische Substanz, indem sie eine schwammige, leichte voluminöse Kohle hinterließ. Mit ätzendem oder kohlensaurem Kali zusammengebracht, mit welchem letzteren es aufbraust, bildete es ein neutrales, in Nadeln krystallisirbares Salz, welches sehr leicht löslich war. Mit Ammoniak verhielt es sich auf gleiche Weise, und mit Kalk gab es ein lösliches in seidenglänzenden Büscheln anschießendes Salz, welches an der Luft verwitterte.

Der von Pelletier angewendete Essig gab, wenn er allein abgedunstet wurde, nie etwas Aehnliches. Man muß nun dieses Produkt wieder darzustellen suchen, und dann wird sich leicht ermitteln lassen, ob dessen Erzeugung mehr der Beschaffenheit der Säure oder der des Alkohols zugeschrieben werden muß.

Wenn das oben Gesagte jungen Chemikern beweist, daß ungeachtet der wichtigen Untersuchungen, die bereits mit der Essigsäure angestellt worden, dennoch die Körper genauer studirt werden müssen, welche deren Eigenschaften modifiziren, und wenn ich im Stande bin, sie hierdurch aufzumuntern, diesen Gegenstand noch weiter aufzuklären, so ist meine Absicht erfüllt.

3000. Essigsaure Salze oder Acetate. Die neutralen Acetate sind alle leicht löslich im Wasser mit Aus-

nahme des essigsauren Molybdäns und Wolframs, die darin gänzlich unlöslich und des Silber- und Quecksilberoxydulsalzes, die sich nur in sehr kleinen Quantitäten darin auflösen. Mehrere Acetate sind zerfließlich. Um die in Salzen enthaltene Essigsäure quantitativ zu bestimmen, muß man sie mittelst Schwefelsäure daraus scheiden, dann abdestilliren, und die in die Vorlage gegangene Säure nach der zu ihrer Sättigung erforderlichen Basismenge zu schätzen suchen. Man wendet dazu gewöhnlich kohlensaures Natron oder auch kohlensauren Kalk oder Magnesia an, die man nach und nach in die Säure giebt. Hat man dieselbe mit Kalk gesättigt, so füllt man diesen wieder durch oxalsaures Ammoniak, wäscht den oxalsauren Kalk wohl aus und glüht ihn, wodurch er in Aetzkalk verwandelt wird. Diesen versetzt man wieder mit überschüssiger Schwefelsäure, glüht dann aufs Neue und bestimmt dann den Rückstand als schwefelsauren Kalk.

Die neutralen essigsauren Salze enthalten in ihrer Basis gerade den dritten Theil der in der Säure vorhandenen Sauerstoffmenge. Man kennt mit Ausnahme des sauren essigsauren Ammoniaks kein anderes saures Acetat; dagegen giebt es verschiedene basische Salze. Die essigsauren Salze zersetzen sich im Feuer und liefern Produkte, welche nach den Graden der Verwandtschaft, welche die Säure mit den Basen vereinigt, sehr verschieden ausfallen können. Erhitzt man die Acetate der ersten Abtheilung, so ist zu ihrer gänzlichen Zerstörung eine hohe Temperatur nöthig; die Säure wird in diesem Falle gänzlich zersetzt, und das Alkali bleibt als ein Carbonat zurück, wenn nämlich die Hitze nicht so stark war, daß auch dieses ihr nicht mehr widerstehen konnte. Uebrigens wird, wenn auch oft nur vorübergehend, in diesem Falle immer ein kohlensaures Salz gebildet. Ausser diesem Rückstand erhält man Kohlensäure, Kohlenoxyd und etwas Kohlenwasserstoff, Wasser und Spuren von einem theerartigen Oel und endlich ein Hauptprodukt, nämlich Aceton, welches man früher Brenzessiggeist nannte.

Die Essigsäure wird unter Mitwirkung der Wärme von den S[illegible] zweiten Abtheilung leicht und fast unverän-

art abgeschieden. Die Acetate der dritten und vierten Abtheilung liefern bei trockner Destillation Essigsäure und Brenzessiggeist. Der Rückstand besteht aus etwas Kohle, aus dem Metall oder dessen Oxyd, wenn dieses schwer reduzirbar ist. So hinterlassen z. B. das essigsaure Kupfer, Blei und Nickel, nach ihrer Zersetzung, einen metallischen Rückstand, während das essigsaure Eisenoxydul ein schwarzes, das Mangansalz ein braunes und das Zinksalz ein weißes Oxyd zurück läßt.

Endlich verwandeln sich die Acetate der zwei letzten Abtheilungen in hoher Temperatur in Metall, Essigsäure und Kohlensäure. Diejenigen essigsauren Salze, welche im Feuer in Fluß kommen, krystallisiren beim Erkalten in schuppigen Blättchen, an deren eigenthümlicher Struktur und perlmutterartigem Glanze oft das essigsaure Salz sogleich zu erkennen ist.

Manche verdünnte Auflösungen von Acetaten erleiden zuweilen eine freiwillige Zersetzung. Diese Erscheinung zeigt sich zuweilen bei den Acetaten der ersten Abtheilung; die Basis geht dann allmählig in ein kohlensaures Salz über, während sich die Flüssigkeit mit grünlichem Schimmel bedeckt. Es verdient diese Erscheinung näher untersucht zu werden.

Die essigsauren Salze werden leicht erkannt aus dem Essiggeruch, der sich aus ihnen entbindet, wenn sie mit Schwefelsäure behandelt werden, ferner aus den weißen blättrigen und perlmutterglänzenden Niederschlägen, die sie mit salpetersaurem Quecksilberoxydul oder Silbernitrat geben. Außer diesen Eigenschaften ist noch für die Essigsäure charakteristisch, daß sie mit fast allen Basen auflösliche Salze giebt, und sich unverändert verflüchtigen läßt.

3001. Essigsaures Kali. Will man dieses Salz mit einem Male sogleich weiß erhalten, so müssen die dazu verwendeten Stoffe ganz rein seyn. Nimmt man destillirten Essig und käufliche Pottasche, so muß diese ganz weiß seyn, und während des Abdampfens muß die Flüssigkeit stets Säureüberschuß haben. Läßt man dieß unbeachtet, so kann auch das Minimum einer organischen Substanz, welche selbst der destillirte Essig immer noch enthält, sich unter Einwirkung

früher brauchte man sehr viel zur Bereitung des S
essigs, seitdem man aber das Verfahren entdeckte, au
essig reine krystallisirte Essigsäure darzustellen, wird
brauch desselben immer geringer. Unterwirft man
der trocknen Destillation, so verliert es zuerst sein
wasser, dann geht Essigsäure, mit Brenzessiggeist
über; zugleich erzeugt sich auch, wie oben erwähnt,
essigsaures Kupferoxydul, welches sich in schneeartig
ßen Krystallen sublimirt. Es entbinden sich ferner
säure und brennbare Gase, während zuletzt ein Ku
stand mit etwas Kohle gemengt, bleibt. Dieses Ku
so fein zertheilt, daß es gleich Zunder brennt, wenn
anzündet, ja es ist dieser Rückstand sogar pyrophorisch
er einer etwas höhern Temperatur ausgesetzt wird.

Erhitzt man das essigsaure Kupfer an der Luft,
zündet es sich und brennt mit schöner grüner Flamme.
man zu einer wäßrigen Auflösung dieses Salzes Zuc
läßt sie damit kochen, so fällt ein rothes krystallinisch
ver zu Boden, das aus kleinen nur mikroskopisch sic
Octaedern besteht und reines Kupferoxydul ist. Die
Flüssigkeit ist blaulich grün gefärbt und wird durch
nicht weiter verändert, denn das Kupfer scheint eine
dere Verbindung eingegangen zu haben, die einer
Untersuchung wohl werth wäre.

Früher kannten nur die Holländer allein das
ren, neutrales essigsaures Kupfer zu fabriziren, und u
Kunst desto geheimer zu halten, nannten sie dieses S
stillirten Grünspan, welchen Namen es jetzt
Handel führt.

In späterer Zeit lieferte Montpellier fas
Grünspan, sowohl für Frankreich, als auch für da
land. Man fabricirte es aus dem gewöhnlichen ni
stallisirten Grünspan oder basisch essigsaurem Kupf
Essig, indem man 1 Theil vom erstern, wenn er frisc
tet ist, mit 2 Th. gutem destillirtem Essig erhitzt; dab
man von Zeit mit einem hölzernen Spatel um, und
die Farbe der Flüssigkeit nicht mehr dunkler wird,
man sie ruhig absetzen und dekantirt dann. Auf den

[u]nd gießt man frischen Essig, und wenn sich dieser nun we[n]iger als der erste färbt, so fügt man noch etwas Grün[sp]an dazu. Die ausgezogenen Rückstände bestehen aus [sch]wach oxydirtem Kupfer. Man breitet sie in höchstens [zw]ei Zoll dicken Schichten auf Brettern in dem Fabrikge[bä]nde aus, befeuchtet sie von Zeit zu Zeit mit Essig, und [er]neuert durch Umrühren deren Oberfläche, die sich nach und [na]ch mit Grünspan beschlägt, den man gerade wie den er[st]en behandelt. Die gewonnene Auflösung dampft man nun [bi]s bis zum Erscheinen des Salzhäutchens und läßt in Ge[fä]ßen krystallisiren, in welche man Holzstäbe einsenkt, die [a]m einen Ende in vier Theile gespalten sind, um welche sich [d]ie Krystalle herum gruppiren.

Das neutrale essigsaure Kupferoxyd besteht aus:

1 At. Essigsäure .	= 643,52	oder	56,48	100
1 At. Kupferoxyd .	= 495.60		43,52	
	1139,12		90,01	100
2 At. Wasser . .	= 112,48		8,99	
	1251,60			

Die Destillation des neutralen essigsauren Kupfers lie[f]ert sehr merkwürdige Produkte, die einige Verschiedenheit [d]arbieten, je nachdem die Zersetzung langsam oder schnell be[w]irkt wird. Geschieht die Destillation langsam im Sand[b]ad, so erhält man viel essigsaures Kupferoxydul, welches [si]ch als weiße fein krystallinische Masse, sowohl rings am Rückstande herum, so wie oben und im Halse der Retorte sublimirt. Man überzeugt sich leicht von der Natnr dieses Sublimats, wenn man ihn mit Wasser übergießt, denn er liefert dann fein zertheiltes Kupfer und eine blaue Auflö[su]ng von essigsaurem Kupferoxyd.

Während nun dieses Kupferoxydulsalz gebildet wird, [e]rleidet die übrige Masse Veränderungen, die leicht voraus [z]u sehen sind. Das Kupfer reduzirt sich auf Kosten der Essigsäure und es entbinden sich einige brennbare Gase und Kohlensäure. Ein Antheil Essigsäure geht unverändert über [u]nd ein anderer Antheil verwandelt sich in Aceton, beson[de]rs gegen Ende der Destillation. Adet hat beim Destilli[re]n des neutralen essigsauren Kupfers im Sandbad erhalten:

Feines mit Kohle gemengtes metallisches Kupfer	31,2
Essigsaures Kupferoxydul	8,8
Flüssiges Produkt bestehend aus Essigsäure u. Aceton	48,2
Gas oder Verlust	11,8
Destillirtes Acetat	100,0

Das liquide Produkt, welches sich in der Vorlage sammelt, besteht aus Essigsäure, Wasser, Aceton und essigsaurem Kupferoxyd; gewöhnlich ist es noch mit etwas fein zertheiltem Kupfer gemengt. Die beiden letzten Substanzen rühren vom sublimirten essigsauren Kupferoxydul her, welches sich wieder zersetzte, indem es sich in der im Halse kondensirten Essigsäure auflöste. Uebrigens wäre auch noch auszumitteln, ob bei der Bildung des essigsauren Kupferoxyduls nicht auch noch irgend eine flüchtige Säure erzeugt würde.

Wird die Retorte auf freiem Feuer und zwar schnell erhitzt, so erhält man weniger essigsaures Kupferoxydul.

Die Hrn. Derosne haben folgende Resultate erhalten, als sie 20 Kilogr. Grünspan über freiem Feuer destillirten und zu dieser Operation zwei Tage gebrauchten:

Rückstand aus Kupfer mit etwas Kohle bestehend	34,5
Liquides Produkt	49,0
Gasförmige Produkte oder Verlust . .	16 5
	100,0

Das liquide Produkt wurde in vier Abtheilungen, nach und nach gesondert aufgefangen, die sich in ihrem Verhalten sehr verschieden zeigten.

Der erste Antheil war bläulich gefärbt, roch schwach sauer und wog	13,5
Der zweite roch stärker und war dunkler .	15,1
Der dritte noch dunklere hatte einen starksauren und etwas brenzlichen Geruch . . .	19,1
Der vierte war nur schwach sauer, roch stark brenzlich und hatte eine gelbe Farbe . .	1,3
	49,0

Es geht aus diesen Details hervor, daß bei der Destillation des wasserhaltigen essigsauren Kupfers, das Was-

erst sich entbindet; daß hierauf das am meisten saure Produkt mit den aus der Zersetzung des sich verflüchtigenden Oxydulacetats resultirenden Produkten erscheint, und daß zuletzt sich Aceton als Hauptprodukt bildet.

Um das also erhaltene liquide Produkt zu reinigen, muß man es destilliren, es bleibt das färbende essigsaure Kupfer im Rückstand; das Aceton, das Wasser und die Essigsäure entbinden sich in der hier bezeichneten Ordnung. Es würde übrigens sehr schwierig seyn, durch die bloße Destillation allein, alles Aceton davon zu scheiden, obschon die ersten Produkte sehr viel davon enthalten.

Durch diese Destillation erhält man unreine Säure, welche im Handel als Radikalessig vorkommt, und wovon jetzt nur wenig noch bereitet wird.

Gemeiner Grünspan. Vom käuflichen Grünspan kennt man zwei verschiedene Abänderungen: bald ist er hellblau und besteht aus zwei Drittel essigsaurem Kupferoxyd, bald ist er grünlich, und in diesem Falle besteht er dann gewöhnlich aus halb essigsaurem Kupfer. Dieses letztere Salz hat ein minder krystallinisches Ansehen, beide aber sind wasserhaltig. Ausser diesen giebt es noch eine andere Sorte Grünspan, die man nicht mit dem basisch essigsauren Kupfer verwechseln darf; es ist dieß nämlich der grüne Körper, der sich durch Einwirkung der feuchten Luft auf Kupfer- oder Messinggefäße bildet, wenn diese nicht immer sorgfältig gereinigt werden. Dieser Grünspan aber ist basisch kohlensaures Kupfer.

In Montpellier existiren mehrere Fabriken, welche die Weintrester zur Erzeugung des Grünspans anwenden. Man läßt diese Trester zuerst gähren, und zwar so lange, bis sich Essig bildet, schichtet sie dann auf einem steinernen Boden zu ebener Erde mit Kupferblech übereinander, welches zuvor mit einer wäßrigen Grünspanauflösung angefeuchtet worden. Eine Tresterschicht bedeckt zuletzt das Ganze. Nach Verlauf von ungefähr vierzehen Tagen findet man, daß die Kupferbleche sich mit einer großen Menge essigsauren Kupfers überzogen haben; man nimmt nun die Schichten auseinander,

befeuchtet die Bleche mit Wasser, und setzt sie vier Woch[en] lang der Luft aus. Das essigsaure Kupfersalz absorbirt d[as] Wasser und indem es sich mit dem neuentstehenden Kupfe[r]oxyd verbindet, entsteht ein basisches Salz, welches sich a[ls] faßerige seidenglänzende Masse darstellt. Man kratzt nun d[as] Kupfersalz von den Blechen ab, und schichtet diese dann au[fs] Neue mit Weintrestern, wodurch sie sich endlich nach un[d] und nach ganz in basisches Kupferacetat verwandeln.

Den noch feuchten Grünspan packt man in leder[ne] Säcke und preßt diese in viereckige Formen, so daß sie dan[n] als große Würfel in den Handel gebracht werden könne[n].

In Grenoble begießt man das Kupfer mit Essig un[d] in Schweden schichtet man das Blech mit Tuchlappe[n] übereinander, die zuvor in Essig getaucht worden; ma[n] erhält auf diese Weise ebenfalls basisch essigsaures Kupfer.

Da der Essig das Kupfer so äußerst leicht unter Mi[t]wirkung der Luft angreift, so kann dieß oft in der Küch[e], wo häufig kupferne Gefäße angewendet werden, sehr nac[h]theilige und selbst gefährliche Folgen haben. Die Essigsäu[re] kann, so lange sie in kupfernen Gefäßen kocht, nichts dav[on] auflösen; aber sobald sie kalt geworden, kann sie Sauerst[off] aus der Luft absorbiren, und in diesem Falle ist die Bi[l]dung von essigsaurem Kupfer möglich, weshalb dann au[ch] die Speisen, welche man in denselben stehen läßt mit diese[m] giftigen Salze verunreinigt werden *).

---

*) Der Grünspan wird theils als Farbe zum Malen in Oel und zum La[ki]ren angewendet; theils in der Färberei, beim Kattundruck und als Arz[nei]mittel gebraucht. Seit einigen Jahren werden besonders große Quantitä[ten] zur Fabrikation des Schweinfurter Grüns verwendet.

Bereitung des Schweinfurter Grüns. Diese äußerst schöne grü[ne] Farbe wurde 1814 von den Herren Ruß und Sattler in Schweinfurt zuerst [be]reitet und ist nun eine der beliebtesten und im Handel am meisten verbreite[ten] Farben, obschon sie ihrer giftigen Eigenschaften wegen diesen Vorzug nicht v[er]dient. Liebig, Braconnot, Creuzburg und Ehrmann untersuch[ten] theils diese Farben analytisch, da ihre Bereitung von den Fabrikanten la[nge] geheim gehalten wurde, theils gaben sie Vorschriften zu Darstellung derselb[en]. Nach Ehrmann (Erdm. Schw.-Seidels J. f. pract. Ch. Bd. II. S. 10[.]) ist dieselbe zusammengesetzt in 100 Th. aus Kupferoxyd 31,6, arsenichter Sä[ure] 58,6 und Essigsäure 10,2. — Nach Creuzburg bereitet man diese Farbe [...]

Zwei-Drittel essigsaures Kupferoxyd. Dieses basische Salz ist selbst in gewöhnlichem Weingeist nicht löslich. Das Wasser aber löst dasselbe auf und die Auflösung setzt wieder ein basisches Salz ab, wenn man sie erhitzt. Das zwei Drittel Kupferoxydacetat krystallisirt nur unregelmäßig. Bei 100° C verliert es die Hälfte seines Wassergehaltes und färbt sich etwas mehr grün. Man bereitet dieses Salz, wenn man zu einer konzentrirten kochenden Auflösung von neutralem essigsaurem Kupfer Ammoniak in kleinen Portionen so lange zugießt, bis endlich der sich bildende Niederschlag wieder aufgelöst wird. Das basische Salz setzt sich dann aus der Auflösung beim Erkalten nieder. Man preßt es hierauf zwischen Papier und wäscht es mit wäßrigem Weingeist aus. Giebt man zur Auflösung ebenfalls Weingeist, so fällt noch ein neues Quantum Salz daraus nieder. Dasselbe basische Salz erhält man auch in Form einer blauen nicht krystallinischen Masse, wenn man käuflichen Grünspan mit Wasser behandelt und die Flüssigkeit dann der freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei es anfangs niederfällt. Dieses essigsaure Salz enthält:

---

gendermaßen: man rührt 10—11 Th. zerstoßenen Grünspan (basisch essigsaures Kupfer) mit Wasser von 40—50° C zu einem Brei an und schlägt diesen durch ein nicht gar feines Haarsieb, das die fremdartigen Stoffe zurückhält. Grünspan von Grenoble ist vorzuziehen, weil dieser nicht wie der von Montpellier Traubenkerne enthält, die zerstoßen das Grün mit vielen schwarzen Pünktchen verunreinigen. Traubenkerne enthaltender Grünspan kann zwar auch ohne Nachtheil angewendet werden, allein dann darf man ihn nicht zerstoßen, sondern nur zu nußgroßen Stücken mit dem Messer zerschlagen. — Ferner wird nun eine Auflösung von 8 Th. arsenichter Säure in 100 Th. siedendheißem Wasser bereitet. Der kochendheißen Arsenik-Auflösung wird nun der noch lauwarme Grünspanbrei zugegeben, und beständig umgerührt. Das Eintragen des Grünspans und die Bildung des Grüns geschieht schnell, und ist das Werk von 1 bis 2 Minuten. Je schneller die Farbe sich bildet, desto schöner fällt sie aus; sie setzt sich auf den Boden des Kessels ab, und ist dann immer krystallinisch. Die über dem grünen Niederschlag stehende Flüssigkeit — eine Verbindung von Kupferoxyd mit überschüssiger Essigsäure — eignet sich am besten als Auflösungsmittel für neue Quantitäten arsenichter Säure, indem man mit also bereiteten Auflösungen die schönsten Farbennüancen erhält. A. u. E.

2 At. Essigsäure	= 1287,04	oder 46,39	} 10[illegible]
3 At. Kupferoxyd . . .	= 1486,80	53,61	
wasserfreies Salz . . .	= 2773,84	80,43	} 10[illegible]
12 At. Wasser	= 674,90	19,57	
krystallisirtes Salz . . .	= 3448,74		

Die bis 100° erhitzten Metalle enthalten:

Wasserfreies zwei Drittel essigs. Salz	= 2773,84	oder 89,16
6 At. Wasser	= 337,45	10,84
Zwei Drittel Acetat bei 100° getrocknet	= 3111,29	100,00

Das halbessigsaure Kupfer besteht aus:

1 At. Essigsäure	= 643,2	oder 27,85
2 At. Kupferoxyd . .	= 991,2	42,92
1 At. Wasser	= 674,9	29,22
	2309,3	100,00

Dieses Salz krystallisirt in blauen zarten Blättch[en]. Vom Wasser wird es in ein mehr basisches unlösliches S[alz] so wie in neutrales und zwei Drittel-Acetat zersetzt, wel[che] beide sich auflösen. Die Auflösung enthält dann vom N[eu]tralsalz $\frac{1}{10}$ und vom basischen Salz $\frac{1}{5}$. Schon eine Tem[pe]ratur von 60° kann das halb essigsaure Kupfer zerstör[en]. Es entbinden sich dann 24,5 Proz. Wasser und es bleibt e[ine] grüne, aus neutralem und drittel essigsaurem Kupferox[yd] bestehende Masse zurück, die noch Krystallwasser enthält, u[nd] in der die Säure unter beide Salze gleich vertheilt ist.

Drittel-essigsaures Kupfer. Es ist im Was[ser] unlöslich und scheint die beständigste unter den Verbindu[n]gen zu seyn, welche die Essigsäure mit dem Kupferoxyd e[in]geht. Durch anhaltendes Auswaschen mit kochendheiß[em] Wasser verwandelt es sich jedoch in ein noch mehr basisch[es] und in ein auflösliches Salz. Es entsteht, wenn man d[en] gemeinen Grünspan mit Wasser behandelt; wenn man fern[er] das zwei drittelessigsaure Kupfer mit Kupferoxydhydr[at] macerirt, und wenn man endlich in eine Auflösung von ne[u]tralem essigsaurem Kupfer so viel Ammoniak gießt, daß d[ie]

entstehende Niederschlag nicht wieder aufgelöst wird. Dieser besteht dann aus:

1 At. Essigsäure	. . .	=	643,52 oder	27,98
3 At. Kupferoxyd	. .	=	1486,80	64,67
3 At. Wasser	. . .	=	168,52	7,35
			2298,84	100,00

Es existirt endlich noch ein höchst basisches essigsaures Kupferoxyd, welches zusammengesetzt ist aus:

1 At. Essigsäure	. . .	=	643,52 oder	2,49
48 At. Kupferoxyd	. .	=	23788,80	92,27
24 At. Wasser	. . .	=	1349,80	5,24
			25782,12	100,00

Es fällt aus einer verdünnten Auflösung des Neutralsalzes, oder noch leichter aus der Solution des zwei Drittel essigsauren Kupfers nieder, wenn man diese erhitzt. Wenn die letztere sehr verdünnt ist, so reicht schon eine Temperatur von 20 bis 30° zur Zersetzung des aufgelösten Salzes hin. Der Niederschlag ist so dunkelfarbig, daß er schwarz erscheint, wenn er auf dem Filter vereinigt worden. An der Luft brennt er mit leichter Detonation unter Funkensprühen. Das Wasser kann, nach lange fortgesetztem Auswaschen, es zersetzen in ein sehr saures Salz, welches aufgelöst bleibt, und in äusserst fein zertheiltes Kupferoxyd, das leicht durch die Filter geht.

Der im Wasser aufgelöste Zucker kann die basisch-essigsauren Kupfersalze auflösen: 48 Th. Zucker bewirken die Auflösung von 1 Th. Grünspan. Die erhaltene Flüssigkeit ist grün und widersteht der Einwirkung des Ammoniaks, des Schwefelwasserstoffs, so wie des gelben blausauren Kali's.

3007. Essigsaures Blei. Das Bleioxyd verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit der Essigsäure. Das neutrale Salz ist als Bleizucker bekannt, und in der That hat es in seinem Geschmacke und äußern Ansehen Aehnlichkeit mit dem Zucker. Es krystallisirt in langen vierseitigen Säulen, die durch zwei Flächen zugeschärft sind. Die Krystalle verwittern an der Luft und sind im Wasser und

Alkohol auflöslich; die wäßrigen Auflösungen besitzen kaum einen höhern Siedepunkt als das Wasser. Bei 57,5° fängt dieses Salz an in seinem Krystallwasser zu schmelzen und bei 100° kocht es, verliert seinen Wassergehalt und erstarrt dann endlich als wasserfreies Salz zu einer blättrigen Masse. Erhitzt man diese noch stärker, etwa bis 280°, so kommt das Salz wiederum vollkommen in Fluß; es entbinden sich dann essigsaure Dämpfe und etwas Brenzessiggeist. Läßt man nun den Rückstand erkalten, so hat man drittelessigsaures Blei, als blättrige krystallinische Masse. Erhitzt man noch länger und noch stärker, so erhält man noch Brenzessiggeist und Kohlensäure. Der Rückstand ist dann sehr fein zertheiltes und leicht verbrennbares Blei.

Die essigsaure Bleiauflösung wird durch Kohlensäure zersetzt. Es fällt dann etwas kohlensaures Blei nieder, während ein wenig Essigsäure frei wird, die das übrige Bleisalz gegen die weitere Einwirkung der Kohlensäure schützt. Selbst die geringe Menge der in der Luft befindlichen Kohlensäure kann auf das verwitterte essigsaure Blei einwirken, so daß ein Antheil Essigsäure weggeht. Das neutrale Salz besteht aus:

1 At. Bleioxyd . .	=	1395,0	oder	68,5	100
1 At. Essigsäure . .	=	643,5		31,5	
	=	2038,5		85,8	100
6 At. Wasser . . .	=	337,5		14,2	
		2376,0			

Man bereitet den Bleizucker, indem man Bleiglätte in Essigsäure auflöst, oder indem man diese unter dem Zutritt der Luft auf metallisches Blei einwirken läßt. Die erste Bereitungsart, welche in den meisten Fällen die vortheilhafteste ist, wird auf folgende Weise ausgeführt. Man mengt Essigsäure, die man durch Destillation des Holzes gewinnt und welche rein von brenzlich-öligen Substanzen seyn und wenigstens 8° auf dem Aräometer zeigen muß, mit soviel Bleiglätte als zu deren Sättigung erforderlich ist. Die Auflösung geschieht rasch, unter starker Wärmeentwickelung. Man sucht diese höhere Temperatur der Salzmasse zu unterhal-

Zwei-Drittel essigsaures Kupferoxyd. Die-
s basische Salz ist selbst in gewöhnlichem Weingeist nicht
lich. Das Wasser aber löst dasselbe auf und die Auflö-
ng setzt wieder ein basisches Salz ab, wenn man sie er-
tzt. Das zwei Drittel Kupferoxydacetat krystallisirt nur
nregelmäßig. Bei 100° C verliert es die Hälfte seines
assergehaltes und färbt sich etwas mehr grün. Man be-
eitet dieses Salz, wenn man zu einer konzentrirten kochen-
n Auflösung von neutralem essigsaurem Kupfer Ammoniak
in kleinen Portionen so lange zugießt, bis endlich der sich
dende Niederschlag wieder aufgelöst wird. Das basische
Salz setzt sich dann aus der Auflösung beim Erkalten nie-
der. Man preßt es hierauf zwischen Papier und wäscht es
mit wäßrigem Weingeist aus. Giebt man zur Auflösung
enfalls Weingeist, so fällt noch ein neues Quantum Salz
ums nieder. Dasselbe basische Salz erhält man auch in
rm einer blauen nicht krystallinischen Masse, wenn man
uflichen Grünspan mit Wasser behandelt und die Flüssig-
it dann der freiwilligen Verdunstung überläßt, wobei es
fangs niederfällt. Dieses essigsaure Salz enthält:

---

gendermaßen: man rührt 10—11 Th. zerstoßenen Grünspan (basisch essigsaures Kupfer) mit Wasser von 40—50° C zu einem Brei an und schlägt diesen durch ein nicht gar feines Haarsieb, das die fremdartigen Stoffe zurückhält. Grünspan von Grenoble ist vorzuziehen, weil dieser nicht wie der von Montpellier Traubenkerne enthält, die zerstoßen das Grün mit vielen schwarzen Pünktchen verunreinigen. Traubenkerne enthaltender Grünspan kann zwar auch ohne Nachtheil angewendet werden, allein dann darf man ihn nicht zerstoßen, sondern nur zu nußgroßen Stücken mit dem Messer zerschlagen. — Ferner wird nun eine Auflösung von 8 Th. arsenichter Säure in 100 Th. siedendheißem Wasser bereitet. Der kochendheißen Arsenik-Auflösung wird nun der noch lauwarme Grünspanbrei zugegeben, und beständig umgerührt. Das Eintragen des Grünspans und die Bildung des Grüns geschieht schnell, und ist das Werk von 1 bis 2 Minuten. Je schneller die Farbe sich bildet, desto schöner fällt sie aus; sie setzt sich auf den Boden des Kessels ab, und ist dann immer krystallinisch. Die über den grünen Niederschlag stehende Flüssigkeit — eine Verbindung von Kupferoxyd mit überschüssiger Essigsäure — eignet sich am besten als Auflösungsmittel für neue Quantitäten arsenigter Säure, indem man mit also bereiteten Auflösungen die schönsten Farbennüancen erhält. N. u. E.

als diese, leichter vom Essig angegriffen werden. Das B
wird zu dem Ende in einem eisernen Kessel geschmolzen u
dann mit einem Löffel in ein ovales kupfernes Gefäß g
schöpft, in welchem man es durch schnelles Umdrehen
dünn ausbreitet, daß die Bleiplatte nur ungefähr einen M
limeter dick wird. Diese Platten werden dann zerhackt, u
die Stücke in Schüsseln vertheilt. In jede Schüssel kom
ungefähr 2—3 Kilogr. Blei und 1 Kilogr. destillirter Essi
Diejenige Oberfläche des Metalls, die nicht ganz eingetau
ist, überzieht sich mit einer Oxydecke. Man muß nun d
aussen befindlichen Plattentheile zwei- bis dreimal täglich
den Essig tauchen, die andern, welche bisher in der Flüss
keit steckten, dagegen entblößen. Sobald die Platten se
dünn geworden, giebt man neue hinzu. Der mit dem B
in Berührung stehende Essig nimmt nun eine graue milchi
Farbe an, die um so intensiver erscheint, je schwächer de
selbe ist. Es rührt dieselbe von Bleitheilchen her, die au
geschlämmt bleiben. Die bis auf zwei Drittel konzentrir
Flüssigkeit wird nun in verzinnten Kupferkesseln so we
eingedampft, daß sie beim Erkalten krystallisirt. Die meta
lischen Rückstände werden aufs Neue mit Essig in Berührun
gebracht. Dieser löst das Blei um so rascher auf, je kon
zentrirter er ist. Man erhält auf diese Weise ein durchau
kupferfreies essigsaures Blei.

Drittel essigsaures Blei. Dieses basische Sal
entsteht äußerst leicht, wenn man das neutrale essigsaur
Salz mit Massikot digerirt. Man nimmt auf 10 Theile de
Neutralsalzes 15 Th. Glätte *), wovon nach der Auflösun
ungefähr 4 Th. als Rückstand bleiben. Die filtrirte und ab
gedampfte Auflösung giebt eine Salzmasse, die aus dem Drit
telessigsauren Blei besteht. Es enthält kein Wasser und
nimmt nie bestimmte Krystallform an, es wirkt daher auch
auf die Krystallisirbarkeit des neutralen Salzes nachtheilig
ein, und es muß deshalb seine Gegenwart in der Flüssigkeit
aus der man den Bleizucker krystallisiren läßt, sorgfältig ver

*) Von reinem Wasser ist hierzu mindestens das 3—4fache Quantum des ange
wendeten Neutralsalzes erforderlich. A. u. E.

[...]den werden. Dieses basische Salz löst sich im Wasser leicht, [...] im Alkohol nicht auf, der es vielmehr aus seinen wäs[...]sigen konzentrirten Auflösungen fällt. Der Veilchensyrup [...] durch dasselbe grün gefärbt und ebenso blaut es das [...]röthete Lackmuspapier wieder. Die Auflösung desselben [...] sich an der Luft und absorbirt daraus die Kohlensäure [...] so leicht als das Kalkwasser; selbst das destillirte Was[...] bewirkt vermöge seines geringen Kohlensäuregehalts ei[...] Niederschlag. Eine verdünnte Auflösung dieses Salzes [...] Weingeist gemengt, wird in der Medicin unter dem Na[...] Goulard'sches Wasser angewendet. Wird dieses Salz mit Essig bereitet, und die Auflösung hinlänglich kon[...]trirt, so ist sie syrupartig und wird Bleiextrakt ge[...]nnt. Das drittelessigsaure Blei besteht aus:

1 At. Essigsäure	. . 643,5	oder	13,34
3 At. Bleioxyd	. . . 4183,8		86,66
	4827,3		100,00

Sechstel essigsaures Blei. Fällt man eine Auf[...]lösung des drittelessigsauren Blei's durch Ammoniak, so er[...]hält man ein noch mehr basisches Salz als weißes Pulver. Es bildet sich dieses Salz auch, wenn man jene Auflösung mit Bleioxyd digerirt. Der süße Geschmack verschwindet und ein rein adstringirender tritt an dessen Stelle; das neue Salz ist besonders in der Kälte sehr wenig in Wasser löslich; eine heiß bereitete und konzentrirte Auflösung krystallisirt beim Erkalten, und die krystallisirte Salzmasse enthält etwas Krystallwasser; wird ihm dasselbe entzogen, so färbt es sich röthlich und besteht dann aus

1 At. Essigsäure	. . 643,2	oder	7,14
6 At. Bleioxyd	. . 8367,6		92,86
	9010,8		100,00

Das neutrale und drittelessigsaure Blei wird vielfach angewendet. Das Neutralsalz in den Kattundruckereien zur Bereitung der essigsauren Thonerde und zuweilen auch in der Medizin. Das basische Salz wird ebenfalls in verschie-

dener Form in der Medizin, besonders aber zur Fabrikati des Bleiweißes gebraucht. Ferner finden beide Salze hä fige Anwendung bei Analysen, so wie bei der Darstellu vieler organischer Substanzen.

Essigsaures Wismuth. Das Wismuthoxyd l sich in der Essigsäure auf, ohne jedoch sie sättigen zu k nen, oder damit ein krystallisirbares Salz zu bilden. l neutrales essigsaures Wismuth zu erhalten, muß man war und konzentrirte Auflösungen von salpetersaurem Wism und essigsaurem Kali oder Natron mit einander misch Das so bereitete essigsaure Wismuth krystallisirt beim E kalten in feinen Blättchen. Das salpetersaure Wismuth wi nicht mehr durch das Wasser gefällt, wenn man ihm Ess säure zusetzt.

3008. Essigsaures Quecksilberoxydul. D ses Salz zeichnet sich unter den essigsauren Salzen vorzi lich dadurch aus, daß es in der Kälte sehr wenig löslich und kein Wasser enthält. Es läßt sich daher die Gegenwa von ziemlich kleinen Mengen Essigsäure noch erkennen, de wenn man die Auflösung eines Acetates in eine konzentri Solution von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt, so e steht ein Niederschlag. Selbst die koncentrirte Essigsäure e zeugt eine Fällung in diesem Salze. Dieser Niederschlag weiß, glimmerartig, biegsam und fettig anzufühlen. D Blättchen haben viel Aehnlichkeit mit den Fischschupp Gelinde Wärme schon zersetzt das Quecksilberoxydul-Aceta liefert Kohlensäure, sehr koncentrirte Essigsäure und metal sches Quecksilber. Das Licht schwärzt es. Die Wärme e ner Trockenkammer verändert es schon nach einigen Tage selbst wenn die Temperatur 40° nicht übersteigt. Diese Ze setzung erkennt man an den rothen Flecken, welche Quecks beroxyd zu seyn scheinen. Das Wasser löst bei gewöhnlich Temperatur nur $\frac{1}{600}$ von diesem essigsauren Salze auf. D Wärme begünstigt diese Auflösung und beim Erkalten kr stallisirt dann die Flüssigkeit. Kocht man diese Auflösung, läßt sie Quecksilber fallen, während sich zugleich essigsaure Quecksilberoxyd bildet. Diese Verwandelung hat jedoch ih Grenze, denn der größte Theil des Salzes bleibt unverä

... Kalter Weingeist löst dieses Salz nicht auf, aber er... greift er es an und entreißt ihm seine Säure. Es be... das essigsaure Quecksilberoxydul aus gleichen stöchiometrischen Antheilen Säure und Oxyd und 100 Th. desselben ...halten 80,46 Q. und 19,54 E.

Man bereitet sich dieses Salz stets durch doppelte ...lverwandtschaft, indem man nämlich das ganz neutrale ...petersaure Quecksilberoxydul in eine Auflösung von essig... ...ren Natron gießt, wobei man jedoch darauf zu sehen hat, ...ß letzteres stets im Ueberschusse vorhanden ist.

Essigsaures Quecksilberoxyd. Man bereitet es, ...dem man 100 Theile rothes Quecksilberoxyd mit 380 Th. ...reinigtem Holzessig von 4° Baumé kocht. Nimmt man statt ...s Oxydes das Quecksilberoxydhydrat, so bildet sich zugleich ...ne gewisse Menge essigsaures Quecksilberoxydul. Die Flüs...sigkeit krystallisirt beim Erkalten, wenn sie hinreichend kon...centrirt worden. Die Krystalle erscheinen, als perlmutter...glänzende halbdurchsichtige Blättchen, welche sich leicht pul...verisiren lassen und im Wasser sehr löslich sind, in dem die...ses bei gewöhnlicher Temperatur den vierten Theil seines ...Gewichtes, in der Siedhitze aber fast das eigene Gewicht ...von aufnimmt.

Dieses Salz ist wasserfrei und besteht aus

1 At. Quecksilberoxyd	= 1365,8	oder 68,12
1 At. Essigsäure	= 643,2	— 31,88
	2009,0	100,00

Essigsaures Silberoxyd. Auch dieses Salz ist ...sserfrei. Es hat große Aehnlichkeit mit dem essigsauren ...ecksilberoxydul, und kann, wie dieses ebenfalls zur Ent...ckung der Essigsäure gebraucht werden, denn das Wasser ...t von diesem Salze in der Kälte kaum ein Zweihunderttel ...nes Gewichtes auf. Man bereitet daher dieses Salz durch ...ppelte Wahlverwandtschaft, indem man salpetersaures Sil...r in essigsaures Natron gießt. Dieses Silbersalz krystalli...t in weißen perlmutterglänzenden Blättchen, welche bieg...m und den Fischschuppen ähnlich sind.

dener Form in der Medizin, besonders aber zur Fabrikation des Bleiweißes gebraucht. Ferner finden beide Salze häufige Anwendung bei Analysen, so wie bei der Darstellung vieler organischer Substanzen.

Essigsaures Wismuth. Das Wismuthoxyd löst sich in der Essigsäure auf, ohne jedoch sie sättigen zu können, oder damit ein krystallisirbares Salz zu bilden. Um neutrales essigsaures Wismuth zu erhalten, muß man warme und konzentrirte Auflösungen von salpetersaurem Wismuth und essigsaurem Kali oder Natron mit einander mischen. Das so bereitete essigsaure Wismuth krystallisirt beim Erkalten in feinen Blättchen. Das salpetersaure Wismuth wird nicht mehr durch das Wasser gefällt, wenn man ihm Essigsäure zusetzt.

3008. Essigsaures Quecksilberoxydul. Dieses Salz zeichnet sich unter den essigsauren Salzen vorzüglich dadurch aus, daß es in der Kälte sehr wenig löslich ist und kein Wasser enthält. Es läßt sich daher die Gegenwart von ziemlich kleinen Mengen Essigsäure noch erkennen, denn wenn man die Auflösung eines Acetates in eine konzentrirte Solution von salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt, so entsteht ein Niederschlag. Selbst die koncentrirte Essigsäure erzeugt eine Fällung in diesem Salze. Dieser Niederschlag ist weiß, glimmerartig, biegsam und fettig anzufühlen. Die Blättchen haben viel Aehnlichkeit mit den Fischschuppen. Gelinde Wärme schon zersetzt das Quecksilberoxydul-Acetat, liefert Kohlensäure, sehr koncentrirte Essigsäure und metallisches Quecksilber. Das Licht schwärzt es. Die Wärme einer Trockenkammer verändert es schon nach einigen Tagen, selbst wenn die Temperatur 40° nicht übersteigt. Diese Zersetzung erkennt man an den rothen Flecken, welche Quecksilberoxyd zu seyn scheinen. Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur $\frac{1}{600}$ von diesem essigsauren Salze auf. Die Wärme begünstigt diese Auflösung und beim Erkalten krystallisirt dann die Flüssigkeit. Kocht man diese Auflösung, so läßt sie Quecksilber fallen, während sich zugleich essigsaures Quecksilberoxyd bildet. Diese Verwandelung hat jedoch ihre Grenze, denn der größte Theil des Salzes bleibt unverän-

...tal. Kalter Weingeist löst dieses Salz nicht auf, aber er... greift er es an und entreißt ihm seine Säure. Es besteht das essigsaure Quecksilberoxydul aus gleichen stöchiometrischen Antheilen Säure und Oxyd und 100 Th. desselben enthalten 80,46 Q. und 19,54 E.

Man bereitet sich dieses Salz stets durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man nämlich das ganz neutrale salpetersaure Quecksilberoxydul in eine Auflösung von essigsaurem Natron gießt, wobei man jedoch darauf zu sehen hat, daß letzteres stets im Ueberschusse vorhanden ist.

Essigsaures Quecksilberoxyd. Man bereitet es, indem man 100 Theile rothes Quecksilberoxyd mit 380 Th. gereinigtem Holzessig von 4° Baumé kocht. Nimmt man statt des Oxydes das Quecksilberoxydhydrat, so bildet sich zugleich eine gewisse Menge essigsaures Quecksilberoxydul. Die Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten, wenn sie hinreichend konzentrirt worden. Die Krystalle erscheinen, als perlmutterglänzende halbdurchsichtige Blättchen, welche sich leicht pulverisiren lassen und im Wasser sehr löslich sind, in dem dieses bei gewöhnlicher Temperatur den vierten Theil seines Gewichtes, in der Siedhitze aber fast das eigene Gewicht davon aufnimmt.

Dieses Salz ist wasserfrei und besteht aus

1 At. Quecksilberoxyd	= 1365.8	oder	68,12
1 At. Essigsäure	= 643,2	—	31,88
	2009,0		100,00

Essigsaures Silberoxyd. Auch dieses Salz ist wasserfrei. Es hat große Aehnlichkeit mit dem essigsauren Quecksilberoxydul, und kann, wie dieses ebenfalls zur Entdeckung der Essigsäure gebraucht werden, denn das Wasser löst von diesem Salze in der Kälte kaum ein Zweihunderttel seines Gewichtes auf. Man bereitet daher dieses Salz durch doppelte Wahlverwandtschaft, indem man salpetersaures Silber in essigsaures Natron gießt. Dieses Silbersalz krystallisirt in weißen perlmutterglänzenden Blättchen, welche biegsam und den Fischschuppen ähnlich sind.

Mit konzentrirter Schwefelsäure gemengt, sondert s
aus dieser Flüssigkeit ein ölartiges Produkt ab, welches m
dekantirt und über etwas Aetzkalk rectifizirt. Die neu
haltene Substanz ist ölig, ambrafärbig, schwerer als W
ser, in welchem es sich nicht auflöst, und besitzt einen ga
eigenthümlichen durchdringenden Geruch. Es hat ein sp
Gewicht von 1,33 und seine Mischung wird durch folgen
Formel ausgedrückt:

C^6	=	229.56	23,9
H^4	=	25,00	3,1
Ch^2	=	442.64	55,6
O	=	100.00	12,4
		797,20	100,0

Durch Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure
hielt Chenevix aus dem Aceton besondere Produkte, w
che bisher noch nicht näher untersucht worden sind.

Bisher machte man vom Aceton noch keine Anw
dung.

Cadets Liquor.

3010. Der rauchende Liquor von Cadet ist e
Produkt, welches man durch Destillation eines Gemenges v
arsenichter Säure und essigsaurem Kali erhält. Man me
zu dem Endzweck gleiche Theile von beiden und destillirt
aus einer mit einem Vorstoß versehenen Retorte in eine m
Eis umgebene Vorlage. Diese muß mit einer Röhre vers
hen seyn, welche die gleichzeitig sich entwickelnden Gase
einen gut ziehendem Schornstein ableitet. Alle Fugen mü
sen sorgfältig lutirt werden, und man muß sich aufs Sor
fältigste gegen die Gase oder Dämpfe zu verwahren suche
welche während der Operation sich entbinden.

Noch etwas unterhalb der Rothglühhitze reagiren bei
Körper auf einander und liefern sehr dicke Dämpfe, die wi
der verschwinden, so bald der Sauerstoff der im Appar
befindlichen Luft absorbirt worden.

Man erhält im Recipienten Wasser, ein schweres O
und fein zertheiltes Arsenik. In der Retorte bleibt kohle

saures Kali und metallisches Arsenik. Die während der ganzen Operation sich entbindenden Gase sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Arsenikwasserstoff, Kohlenwasserstoff.

Man schüttet die erhaltene Flüssigkeit in einen Trichter, und läßt das sich zu Boden setzende schwere Oel abfließen, so daß es vom Wasser getrennt wird, und nun für sich allein aus einer Glasretorte destillirt werden kann. Nach dieser Destillation, welche sehr vorsichtig geschehen muß, bleibt das Arsenik in der Retorte zurück. Das erhaltene Destillationsprodukt enthält Wasser, welches man durch Behandlung desselben mit Chlorcalcium davon entfernt.

Der Cadet'sche Liquor ist farblos, riecht höchst widrig, und dieser Geruch setzt sich sehr fest an alle Stoffe. Die aus der Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe sind sehr giftig und wirken äußerst verderblich auf die thierische Oekonomie. Wenn man bei der Bereitung dieses Produktes etwas davon einathmet, was kaum vermieden werden kann, so erregt dieß anhaltende Schmerzen im Unterleibe. An der Luft steigen dicke Dämpfe aus dieser Flüssigkeit auf, und wenn man einige Tropfen davon auf den Boden oder auf Papier fallen läßt, so entzünden sie sich. Bewahrt man sie in einer schlecht verkorkten Flasche auf, so krystallisirt sie nach einiger Zeit. An der Luft, wenn diese langsam auf sie einwirken kann, verwandelt sie sich nach und nach in Essigsäure und arsenichte Säure. Chlorgas entzündet sie auf der Stelle. Mit einer Chlorauflösung zusammengebracht, verwandelt sie sich in arsenichte Säure, Salzsäure und Essigsäure.

Dieser Liquor scheint meinen Untersuchungen zufolge, zu enthalten in 100 Th.: Kohlenstoff 24,5, Wasserstoff 5,6, Arsenik 69,0, welche Mischung der Formel $C^8 H^{12} As$ entsprechen würde. Ich betrachte jedoch diese Analyse nicht als entscheidend, weil es sehr schwierig ist, sich vollkommen reine Stoffe zu verschaffen.

Milchsäure.

Syn. Lat. Acidum lacticum. Franz. Acide lactique.

Scheele, Opusc. II., 101. — Bouillon-Lagrange, Gehlen allgem. J. d. Chem. IV., 560. — Fourcroy et Vauquelin, desselben

Journ. f. Chem. u. Physik II., 622. Berzelius Schweigg. J. X, 145. u. dessen Lehrbuch IV, 576. — Braconnot, Ann. de Ch. LXXXVI, 84 et Ann. de Ch. et de Ph. L, 376. A. Vogel, Schweigg. J. XX, [illegible] — Corriol, Journ. de Pharm. XIX, 155 u. 373. — J. Gay-Lussac und Pelouze Ann. d. Ch. LII, 410.

5011. Die Milchsäure, welche Scheele in der Molke entdeckt und später Berzelius auch im Muskelfleisch, im Blut und andern thierischen Flüssigkeiten gefunden hatte, wurde von vielen Chemikern für Essigsäure gehalten, welche durch die Mitanwesenheit einer fixen organischen Substanz eine Veränderung erlitten haben sollte. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, erhitzte Berzelius die Milchsäure bis zur dunkeln Rothglut, um die fremdartigen Stoffe zu zerstören, die beigemengt seyn sollten, während er nun gleichzeitig einen Strom Ammoniakgas darüber hinleitete. Er erhielt jedoch kein essigsaures Ammoniak. Dieses Experiment bewies unwiderleglich, daß die Milchsäure keine schon gebildete Essigsäure enthält, und daß sie sonach kaum aus einer Verbindung dieser Säure mit einer fixen Substanz bestehen könne.

Bei der Bereitung der Milchsäure dampfte Scheele die Molke bis auf den achten Theil ihres Volums ein und schied durch Filtriren den noch vorhandenen Käs daraus ab; der in Auflösung befindliche phosphorsaure Kalk wurde durch Aetzkalk gefällt und zuletzt die Säure vom Kalk wieder durch Oxalsäure geschieden, die in hinreichender Menge zugesetzt worden. Die klare Flüssigkeit wurde nun zur Syrupskonsistenz eingedampft und die darin befindliche Säure von einigen mit vorhandenen Salzen durch Auflösen in Alkohol gereinigt.

Berzelius erhielt die Milchsäure erst ganz rein, wenn er die nach Scheele's Angabe dargestellte und in konzentrirtem Alkohol aufgelöste Säure mit einer alkoholischen Auflösung von Weinsteinsäure so lange versetzte, bis sich kein Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali mehr zeigte. Diese Mischung blieb dann an einem kühlen Ort ein bis zwei Tage lang stehen, bis sich alles abgesetzt hatte. Der

...es Kali und metallisches Arsenik. Die während der gan... Operation sich entbindenden Gase sind Kohlensäure, Koh...oxyd, Arsenikwasserstoff, Kohlenwasserstoff.

Man schüttet die erhaltene Flüssigkeit in einen Trichter, ... läßt das sich zu Boden setzende schwere Oel abfließen, ...daß es vom Wasser getrennt wird, und nun für sich allein ... einer Glasretorte destillirt werden kann. Nach dieser ...stillation, welche sehr vorsichtig geschehen muß, bleibt das ...senik in der Retorte zurück. Das erhaltene Destillations...produkt enthält Wasser, welches man durch Behandlung des...selben mit Chlorcalcium davon entfernt.

Der Cadet'sche Liquor ist farblos, riecht höchst widrig, ...und dieser Geruch setzt sich sehr fest an alle Stoffe. Die aus ...r Flüssigkeit sich entwickelnden Dämpfe sind sehr giftig und ...rken äußerst verderblich auf die thierische Oekonomie. ...enn man bei der Bereitung dieses Produktes etwas da...von einathmet, was kaum vermieden werden kann, so erregt ...es anhaltende Schmerzen im Unterleibe. An der Luft stei...gen dicke Dämpfe aus dieser Flüssigkeit auf, und wenn man ...nige Tropfen davon auf den Boden oder auf Papier fallen ...läßt, so entzünden sie sich. Bewahrt man sie in einer schlecht ...verkorkten Flasche auf, so krystallisirt sie nach einiger Zeit. ...n der Luft, wenn diese langsam auf sie einwirken kann, ...verwandelt sie sich nach und nach in Essigsäure und arsenichte ...Säure. Chlorgas entzündet sie auf der Stelle. Mit einer ...Goldauflösung zusammengebracht, verwandelt sie sich in ar...senichte Säure, Salzsäure und Essigsäure.

Dieser Liquor scheint meinen Untersuchungen zufolge, ...zu enthalten in 100 Th.: Kohlenstoff 24,5, Wasserstoff 5,6, ...Arsenik 69,0, welche Mischung der Formel $C^8 H^{12} As$ ent...sprechen würde. Ich betrachte jedoch diese Analyse nicht als entscheidend, weil es sehr schwierig ist, sich vollkommen reine Stoffe zu verschaffen.

Milchsäure.

Syn. Lat. Acidum lacticum. Franz. Acide lactique.

Scheele, Opusc. II., 101. — Bouillon-Lagrange, Gehlen allgem. J. d. Chem. IV., 560. — Fourcroy et Vauquelin, desselben

milchsaurem Zink, welche man durch Umkrystallisiren rei
Man fällt nun das Zinksalz durch Baryt und den B
wiederum durch eine hinreichende Menge Schwefelsäure.
bleibt so zuletzt reine Milchsäure übrig.

Zuweilen hat man Flüssigkeiten, in welchen die S
als milchsaures Salz vorhanden ist, wie z. B. in der
brühe, in der der gröste Theil der festen aufgelösten S
aus milchsaurem Kalk und Magnesia besteht. Man
in diesem Falle, die Lohbrühe mit Eiweiß, konzentrir
dann bis zur Syrupskonsistenz und erhält beim Erkalten
genannten Salze krystallisirt. Man reinigt sie durch
derholtes Auflösen in wenig warmen Wassers und preß
dann in einem Leinentuch aus, nachdem sie wieder erst
sind. Um die Reinigung zu vollenden, zerrührt man T
erdehydrat in ihrer Auflösung und mengt sie mit thieri
Kohle; hierauf kocht man die Flüssigkeit und filtrirt
heiß. Die milchsaure Magnesia wird durch Kalkhydrat
der erhaltene milchsaure Kalk durch Oxalsäure zersetzt, so
zuletzt die Milchsäure frei zurückbleibt.

Corriol fand jüngst, daß eine Infusion von Br
nüssen (Nux vomica), die einige Tage der Gährung ü
lassen worden, milchsauren Kalk absetzt, den man nur
und nach mit Wasser und Alkohol behandeln darf, um
vollkommen weiß zu erhalten. Nach Corriol beträgt di
Salz 2 bis 3 Prozente vom Gewicht der Brechnüsse; au
dem fand derselbe Chemiker auch milchsaure Magnesi
denselben. Beide Salze ließen sich äusserst leicht reini
und lieferten eine Säure, welche bei der Sublimation g
weiße und blättrige Krystalle gab, welche Eigenschaft,
Corriols spätern Beobachtungen überhaupt der Milchsä
eigenthümlich ist.

3012. Braconnot hatte sorgfältig die Behandl
des Runkelrübensaftes studirt und Pelouze u. J. G
Lussac, denen wir die folgenden Thatsachen entnehm
haben sich ebenfalls seiner Methode bedient. Man läßt
Runkelrübensaft in einer geheitzten Kammer ruhig steh
deren Temperatur man beständig zwischen 25 und 30° zu
halten sucht. Nach einigen Tagen tritt eine starke Gähru

n der ganzen Masse ein, wobei sich viel Wasserstoff mit Kohlenwasserstoff gemengt entbindet. Sobald der Saft seine erste Leichtflüssigkeit wieder erhalten hat und die Gährung beendigt ist, was jedoch gewöhnlich erst nach Verlauf von zwei Monaten der Fall ist, dampft man die Flüssigkeit bis zur Syrupdicke ab. Nun krystallisirt aus derselben, nach Braconnot's Beobachtung, viel Mannazucker, der, nachdem er mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und ausgedrückt worden, äußerst rein ist. Die Flüssigkeit enthält außerdem auch Traubenzucker. Man behandelt nun die abgedunstete Masse durch Alkohol, der die Milchsäure auflöst und mehrere andere Stoffe niederschlägt, die noch nicht näher untersucht worden sind; die alkoholische Auflösung wird nun wieder mit Wasser versetzt, wodurch ein neuer Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit wird durch kohlensaures Zink gesättigt, welches ebenfalls wieder einen Niederschlag und zwar einen noch weit stärkern erzeugt, als die vorigen waren. Die Flüssigkeit wird hierauf konzentrirt und man erhält daraus beim Erkalten krystallisirtes milchsaures Zink; man sammelt die Krystalle und erwärmt sie mit Wasser, dem man etwas thierische, zuvor mit Salzsäure behandelte Kohle zusetzt. Hierauf filtrirt man die siedendheiße Auflösung, aus welcher das milchsaure Zink in vollkommen weißen Krystallen beim Erkalten anschießt. Diese Krystalle wäscht man nachher mit kochendem Alkohol, in welchem sie unauflöslich sind.

Indem man sie hierauf zuerst mit Aetzbaryt und dann mit Schwefelsäure behandelt, erhält man die reine Milchsäure daraus, die man mit Hilfe der Luftpumpe konzentrirt. Endlich schüttelt man sie noch mit Schwefeläther, der sie auflöst, um daraus noch Spuren einer flockigen Substanz abzuscheiden, welche ungelöst zurückbleibt. Die so dargestellte Säure ist farblos; sollte dieß aber nicht der Fall seyn, was nur dann statt findet, wenn man milchsaures Zink von der letzten Krystallisation genommen hat, so verwandelt man es in milchsauren Kalk, den man mit Wasser und gereinigter thierischer Kohle kocht. Das Salz, was aus diesen Auflösungen beim Erkalten krystallisirt, wird in kochenden Alkohol aufgelöst, dann wieder in Wasser aufgenom-

men und durch Oxalsäure zersetzt. Die auf solche Weise gewonnene Säure ist stets weiß und rein, und hält den Vergleich mit der sublimirten aus.

3013. Die gehörig bereitete Milchsäure ist farblos, geruchlos und hat einen ätzendsauren Geschmack, der durch Zusatz von Wasser sehr schnell gemildert wird. In Wasser und Alkohol löst sie sich in allen Verhältnissen, im Aether dagegen nur in geringer Menge auf. Wird die wäßrige Auflösung bei 100° so lange abgedunstet, bis sie nichts weiter verliert, so hinterläßt sie eine syrupartige sehr zetfließliche Masse. Konzentrit man sie aber unter dem Rezipienten der Luftpumpe, so stellt sie sich als eine farblose Flüssigkeit von Syrupkonsistenz dar, deren spezif. Gewicht bei 20,5° gleich 1,215 ist.

Wird sie mit konzentrirter Salpetersäure gekocht, so verwandelt sie sich in Sauerkleesäure. Zwei Tropfen dieser Säure in siedend heiße Milch gebracht, machen diese auf der Stelle gerinnen; dagegen verändert ein größeres Quantum Milchsäure die kalte Milch nicht.

Auch das Eiweiß macht sie gerinnen, selbst wenn nur sehr kleine Mengen denselben zugesetzt werden. Der phosphorsaure Kalk der Knochen wird schnell davon aufgelöst, weshalb es Berzelius für sehr wahrscheinlich erachtet, daß diese Säure den phosphorsauren Kalk der Milch aufgelöst enthält.

Kocht man eine Auflösung von essigsaurem Kali mit Milchsäure, so entbindet sich Essigsäure. Gießt man sie in eine konzentrirte kalte Auflösung von essigsaurer Magnesia, so entsteht in kurzer Zeit ein weißer körniger Niederschlag von milchsaurer Magnesia, während die darüber stehende Flüssigkeit stark nach Essig riecht. Es ist dieß ein sehr charakteristisches Kennzeichen. Auch das essigsaure Zink wird gefällt, und in milchsaures Zink verwandelt, wenn man in eine konzentrirte Auflösung desselben Milchsäure gießt. Dagegen wird das milchsaure Silber durch essigsaures Kali zersetzt, und es setzt sich essigsaures Silber in reichlicher Menge zu Boden.

Kalk-Baryt und Strontianwasser wird durch Milchsäure nicht getrübt. Unter allen Eigenschaften der Milchsäure aber ist die Fähigkeit, sich sublimiren zu lassen, die am meisten bemerkenswerthe, denn hieran allein läßt sie sich schon erkennen. Erhitzt man die syrupartige Säure, so wird sie sehr flüssig, färbt sich, liefert brennbares Gas, Essig, einen Kohlenrückstand und sehr viel weiße feste krystallisirte Milchsäure, die sauer und bitter zugleich schmeckt.

Diese Säure wird dann zwischen feinem Fließpapier ausgedrückt und dadurch eine riechende sie begleitende Substanz von ihr gesondert. In diesem Zustand löst sie sich in ziemlicher Menge in kochendem Alkohol auf, und krystallisirt daraus beim Erkalten in geschobenen vierseitigen ganz weißen Tafeln wieder. Nach Corriol löst sie sich auch im Schwefeläther auf, und krystallisirt daraus wieder. Diese Krystalle riechen nicht, schmecken sauer, aber viel schwächer als die liquide Milchsäure, welche ohne Zweifel von ihrer geringen Löslichkeit herrührt; sie schmelzen bei 107°, und die geschmolzene Masse kocht erst bei 252°, indem sie weiße, zum Husten reizende Dämpfe verbreitet. Diese Dämpfe entzünden sich auch und brennen mit blauer Flamme. Wird die Sublimation sorgfältig geleitet, so geht alle Säure unverändert über und es bleibt durchaus kein Rückstand.

Schmelzt man diese Säure etwas schnell in einer Glasröhre und schüttelt diese etwas, um die Krystallisation zu stören, so schießt die Säure dennoch in ziemlich deutlichen Krystallen an. Diese lösen sich sehr langsam im Wasser auf und können nicht wieder sich aus der Auflösung erzeugen, selbst wenn man diese im luftleeren Raum konzentrirt. Die Flüssigkeit bleibt klar, wird dick und hat dann das Ansehen der auf gewöhnliche Weise konzentrirten Milchsäure.

3014. Nach Pelouze und J. Gay-Lussac wäre die krystallisirte Milchsäure wasserfrei und enthielte:

C^{12}	=	459,12	50,50
H^{8}	=	50,00	5,60
O^{4}	=	400,00	43,90
		909,12	100,00

men und durch Oxalsäure zersetzt. Die auf solche Weise gewonnene Säure ist stets weiß und rein, und hält den Vergleich mit der sublimirten aus.

3015. Die gehörig bereitete Milchsäure ist farblos, geruchlos und hat einen ätzendsauren Geschmack, der durch Zusatz von Wasser sehr schnell gemildert wird. In Wasser und Alkohol löst sie sich in allen Verhältnissen, im Aether dagegen nur in geringer Menge auf. Wird die wäßrige Auflösung bei 100° so lange abgedunstet, bis sie nichts weiter verliert, so hinterläßt sie eine syrupartige sehr zerfließliche Masse. Konzentrit man sie aber unter dem Rezipienten der Luftpumpe, so stellt sie sich als eine farblose Flüssigkeit von Syrupkonsistenz dar, deren spezif. Gewicht bei 20,5° gleich 1,215 ist.

Wird sie mit konzentrirter Salpetersäure gekocht, so verwandelt sie sich in Sauerkleesäure. Zwei Tropfen dieser Säure in siedend heiße Milch gebracht, machen diese auf der Stelle gerinnen; dagegen verändert ein größeres Quantum Milchsäure die kalte Milch nicht.

Auch das Eiweiß macht sie gerinnen, selbst wenn nur sehr kleine Mengen denselben zugesetzt werden. Der phosphorsaure Kalk der Knochen wird schnell davon aufgelöst, weshalb es Berzelius für sehr wahrscheinlich erachtet, daß diese Säure den phosphorsauren Kalk der Milch aufgelöst enthält.

Kocht man eine Auflösung von essigsaurem Kali mit Milchsäure, so entbindet sich Essigsäure. Gießt man sie in eine konzentrirte kalte Auflösung von essigsaurer Magnesia, so entsteht in kurzer Zeit ein weißer körniger Niederschlag von milchsaurer Magnesia, während die darüber stehende Flüssigkeit stark nach Essig riecht. Es ist dieß ein sehr charakteristisches Kennzeichen. Auch das essigsaure Zink wird gefällt, und in milchsaures Zink verwandelt, wenn man in eine konzentrirte Auflösung desselben Milchsäure gießt. Dagegen wird das milchsaure Silber durch essigsaures Kali zersetzt, und es setzt sich essigsaures Silber in reichlicher Menge zu Boden.

Milchsaurer Kalk. Er ist weiß und braucht 21 Th. [Wa]sser von 19°C. zu seiner Auflösung; im kochenden Was[ser] ist er sehr leicht löslich, beim Erkalten der Lösung aber [setz]t sich ein großer Theil wieder ab, entweder in Blumen[koh]l ähnlichen Massen, oder in sehr kurzen weißen konzen[tris]ch krystallisirten Nadeln. Zuweilen krystallisirt dieses Salz [gan]z verworren und gleicht dann dem Traubenzucker. Er [ent]hält 19,5 Proz. oder 6 Atome Krystallwasser. Heißer Al[koh]ol löst ziemlich viel davon auf. In der Hitze kommt er [er]st in den wäßrigen und dann in den feurigen Fluß, und [zer]setzt sich endlich wie andere organische Salze. Es ent[häl]t dieses Salz:

ausgetrocknet.			krystallisirt.		
[1 A]t. Milchsäure	909,12 oder	66,99	1 At. Milchsäure	909,12	46,8
[1 A]t. Kalk	356,00	25,84	1 At. Kalk	356,00	18,3
[1 A]t. Wasser	112,50	8,17	12 At. Wasser	675,00	34,9
	1377,62	100,0		1940,12	100,0

[D]em krystallisirten Salz lassen sich wieder 10 Atome Wasser [en]tziehen.

Milchsaure Magnesia. Wird die Auflösung der[se]lben bei gelinder Wärme konzentrirt, so bildet sie beim Er[ka]lten körnige, im Sonnenlichte stark glänzende Krystalle. [G]ießt man Ammoniak zu aufgelöster milchsaurer Magnesia, [s]o wird diese zum Theil zersetzt, der andere Antheil aber bildet mit diesem Alkali ein in nadelförmigen Säulen kry[sta]llisirendes Doppelsalz, welches an der Luft unverändert bleibt. Die milchsaure Magnesia enthält Krystallisations[w]asser und verwittert an der Luft etwas. Von Wasser bei 19°C. erfordert es 25 Theile zur Auflösung. Man stellt es leicht durch doppelte Wahlverwandtschaft dar. Es besteht aus:

1 At. Milchsäure	909,12	56,20
1 At. Magnesia	258,35	15,97
8 At. Wasser	450,00	27,83
	1617,47	100,0

3016. Milchsaures Mangan. Es krystallisirt [ni]cht so leicht wie das milchsaure Kupfer, und zwar nach

Diese Chemiker haben ferner gefunden, daß die Milchsäure in den trocknen milchsauren Salzen noch zwei Atome Wasser zurückhält, und dann entspricht die Formel $C^{12}H^{8}O^{4}+H^{2}O$ ihrer Zusammensetzung, und in 100 Th. sind 44,90 Kohlenstoff, 6,11 Wasserstoff und 48,95 Sauerstoff enthalten. In diesem wasserhaltigen Zustande ist sie mit dem Rohrzucker isomerisch. Die syrupartige Milchsäure dagegen enthält vier Atome Wasser und ihre Formel ist dann $C^{12}H^{8}O^{4}+H^{4}O^{2}$ oder in 100 Th. enthält sie 40,48 Kohlenstoff, 6,62 Wasserstoff und 52,90 Sauerstoff. Daraus folgt nun, daß die syrupartige Säure ein Atom Wasser verliert, wenn sie sich mit Basen verbindet, während dagegen die sublimirte Säure ein Atom Wasser bei der Salzbildung aufnimmt. Noch war es nicht möglich, ein milchsaures Salz durch Austrocknen ganz wasserfrei zu machen, denn immer noch enthalten diese Salze 2 Atome Wasser, die man ihnen nicht entziehen kann, ohne daß sie sich gänzlich zersetzen. Das milchsaure Zink zum Beispiel, welches am besten noch der Einwirkung der Wärme widersteht, verlor bis zu 245° erhitzt, nicht mehr Wasser als es schon bei 120° abgegeben hatte. Erst bei 250° entläßt es wieder Wasser, allein dann beginnt auch zugleich, indem es sich schwärzt, eine Zersetzung. Auch durch Austrocknen im luftleeren Raume erzielte man in dieser Hinsicht kein besseres Resultat, denn die milchsauren Salze verloren auf solche Weise ebenfalls nicht mehr Wasser, als wenn sie über dem Feuer unmittelbar ausgetrocknet wurden.

3015. Milchsaure Salze oder Lactate. Die neutralen milchsauren Salze sind alle auflöslich und viele derselben unkrystallisirbar.

Das milchsaure Kali und Natron deliquescirt und löst sich in Alkohol auf. Beide lassen sich in krystallinischen Massen darstellen. Das milchsaure Ammoniak ist ebenfalls zerfließlich. Der milchsaure Baryt und Kalk haben ein gummiähnliches Ansehen und deliquesciren nicht. Die Lactate von Thonerde, Eisenoxyd und Kupferoxyd sind gleichfalls unkrystallisirbar. Wir beschreiben hier einige milchsaure Salze ausführlicher.

Milchsaures Nickeloxyd. Es ist auflöslicher als das vorige, apfelgrün von Farbe, und krystallisirt so verworren, daß man seine Form noch nicht genau hat bestimmen können.

3017. Milchsaures Kupfer. Dieses Salz ist sehr schön blau, krystallisirt sehr leicht in vierseitigen Säulen, und verliert durch Auswittern 3 Atome Krystallwasser. Im Alkohol ist es unlöslich. Bringt man Milchsäure mit Kupferoxydul zusammen, so bildet sich milchsaures Kupferoxydul, und metallisches Kupfer scheidet sich aus. Es enthält

1 At. Milchsäure	909,12	59,9	100
1 At. Kupferoxyd	495,69	32,6	
2 At. Wasser	112,50	7,5	
1 At. getr. milchs. Kupferoxyd	1517,31	87,1	100
4 At. Wasser	225,00	12,9	
	1742,31		

Milchsaures Blei. Das neutrale Salz krystallisirt aus der bis zur Syrupsdicke konzentrirten Auflösung in kleinen glänzenden luftbeständigen Körnern. Es ist im Alkohol auflöslich und aus dieser Auflösung wird durch Ammoniakzusatz oder durch Digeriren mit Bleioxyd ein basisches wenig lösliches Salz gefällt.

Dieses basische Salz ist im Alkohol gar nicht, im kalten Wasser wenig, im kochenden Wasser aber sehr leichtlöslich, aus welchem letztern es aber beim Erkalten als hellgelbes Pulver großentheils wieder herausfällt. Es brennt wie Zunder, schmeckt sehr adstringirend, reagirt alkalisch auf die Pflanzenfarben und seine Auflösung wird durch die Kohlensäure der Luft getrübt.

Milchsaures Chromoxydul ist ein unkrystallisirbares Salz.

3018. Milchsaures Quecksilber. Das Oxydulsalz ist zerfließlich, der Alkohol löst es auf, und zersetzt es allmählig, indem er Aethergeruch annimmt, während sich zugleich kohlensaures Blei niederschlägt. Das milchsaure Quecksilberoxyd dagegen ist roth, deliqueszirt ebenfalls und kann

als krystallinisches Pulver dargestellt werden, obschon ni
ohne Schwierigkeiten, wegen seiner großen Löslichkeit.

3019. Milchsaures Silber. Ist dieses Salz ni
ganz rein, so trocknet es zur durchscheinenden, weichen Ma
ein, die grünlichgelb erscheint, und ein braunes Pulver a
setzt, wenn sie wieder in Wasser aufgelöst wird. Ist es al
rein, so krystallisirt es in sehr feinen und langen ganz w
ßen Nadeln. Im Wasser ist es leicht löslich und dem Lic
ausgesetzt, zersetzt es sich.

3020. Milchsaures Ammoniak krystallisirt ni
Einen Monat lang im trocknen luftleeren Raum aufbewah
hatte es die Konsistenz eines dicken Syrups.

Benzoesäure.

Synon. Benzoeblumen. Benzoesalz. Lat. Acidum be
zoicum, flores benzoës. Franz. Acide benzoique.

Scheele, Opuscula II, 23. und Crell Neue Entd. III.
Lichtenstein, Crell N. Entd. IV, 9. — Hermbstädt, Cr
Annalen 1785. II, 303. — Trommsdorff. ebendas. 1790. II,
Giese, Scherer J. VIII, 170 u. 259. — Fourcroy und Va
quelin, ebendas. II, 432. — Bucholz, Gehlen Journ. f. Ch
u. Phys. IX, 340. — Hisinger, Scherer Ann. II, 37. — Berz
lius, Gehlen N. allg. Journ. d. Chem. II, 277. — Lekanu u
Serbat, Trommsdorff neues Journ. d. Pharm. VII, 2, 98.
Stolze, Berl. Jahrb. d. Pharm. XXV. 1, 75. — Robiquet u
Boutron Charlard, Ann. de Chem. et de Phys. XLIV, 352. u
Fechner Rep. d. org. Ch. II, 124. — Liebig und Wöhler Po
gend. Ann. XXVI, 325. oder Ann. der Pharm. III, 249. — Mi
scherlich, Poggend. Ann. XXIX, 231. — Peligot, Erdmann u
Schweigger-Seidel Journ. III, 16.

3021. Die Geschichte der Benzoesänre bot den Che
kern vor einigen Jahren noch wenig Interesse dar, allein g
genwärtig verhält sich dieß anders. Aus ihrer Dunkelhe
hervorgezogen, wurde diese Säure der Gegenstand äußer
glücklicher Untersuchungen, die zur Entdeckung von Gesetz
führten, welche ohne Zweifel später eine sehr allgemeine A
wendung finden werden. Betrachtet man zugleich, daß di
Benzoesäure bei vielen Reactionen sich bildet, und daß i

Milchsaures Nickeloxyd. Es ist auflös... vorige, apfelgrün von Farbe, und krystallisir... ...ren, daß man seine Form noch nicht genau b... ...n können.

3017. Milchsaures Kupfer. Dieses Sa... ...ön blau, krystallisirt sehr leicht in vierseitigen Sä... ...rliert durch Auswittern 3 Atome Krystallwasser. ...hol ist es unlöslich. Bringt man Milchsäure mi... ...ydul zusammen, so bildet sich milchsaures Kupf... ...d metallisches Kupfer scheidet ...

1 At. Milchsäure	909,12	[illegible]	100
1 At. Kupferoxyd	495,69	[illegible]	
2 At. Wasser	112,50	7,5	
...gefr. milchs. Kupferoxyd	1517,31	87,1	100
4 At. Wasser	225,00	12,9	
	1742,31		

Milchsaures Blei. Das neutrale Salz krystalli... ...t aus der bis zur Syrupsdicke konzentrirten Auflösung in ...inen glänzenden luftbeständigen Körnern. Es ist im Al... ...hol auflöslich und aus dieser Auflösung wird durch Ammo... ...akzusatz oder durch Digeriren mit Bleioxyd ein basisches ...nig lösliches Salz gefällt.

Dieses basische Salz ist im Alkohol gar nicht, im kal... ...n Wasser wenig, im kochenden Wasser aber sehr leichtlös... ...ich, aus welchem letztern es aber beim Erkalten als hellgel... ...es Pulver großentheils wieder herausfällt. Es brennt wie ...under, schmeckt sehr adstringirend, reagirt alkalisch auf die ...flanzenfarben und seine Auflösung wird durch die Kohlen... ...äure der Luft getrübt.

Milchsaures Chromoxydul ist ein unkrystallisir... ...ares Salz.

3018. Milchsaures Quecksilber. Das Oxydul... ...lz ist zerfließlich, der Alkohol löst es auf, und zersetzt es ...mählig, indem er Aethergeruch annimmt, während sich zu... ...ohlensaures Blei niederschlägt. Das milchsaure Queck... ...oxyd dagegen ist roth, deliqueszirt ebenfalls und kann

Luft erhitzt, so wird das Hydratwasser zersetzt, und tritt s nen Sauerstoff ab, während sich reiner Wasserstoff entbind

Da die Erklärung dieser Thatsachen die Kenntniß d Zusammensetzung der Bittermandelessenz, so wie die der Be zoesäure voraussetzt, so werden wir erst weiter unten wiel darauf zurückkommen.

3022. Die Benzoesäure lieferte bei der Analyse f gende Resultate:

wasserfreie Säure.			Sublimirte Säure		
28 At. Kohlenstoff	1071,28	74,7	28 At. Kohlenstoff	1071,28	69
10 At. Wasserstoff	62,50	4,3	12 At. Wasserstoff	75,00	4
3 At. Sauerstoff	300,00	21,0	4 At. Sauerstoff	400,00	2[illegible]
	1433,78	100,0		1546,28	1[illegible]

Die reine Benzoesäure ist geruch- und farblos; schmeckt sauer und eigenthümlich erwärmend. Bei 12 schmelzt und bei 245° kocht sie. Schon bei mäßigem Fe verflüchtigt sie sich, wenn sie einem Luftzuge ausgesetzt wir selbst bei gewöhnlicher Temperatur bildet sie Dämpfe. Wi sie sublimirt, so giebt sie lange prismatische seidenglänzen Nadeln.

Die Dichtigkeit ihres Dampfes beträgt ungefähr 4, nach meinen und Mitscherlich's Versuchen. Der Berec nung nach würde sie 4,2602 seyn, wenn man annimmt, d die Säure zusammengesetzt ist aus

7 Vol. Kohlenstoff	2,9512
3 Vol. Wasserstoff	0,2064
1 Vol. Sauerstoff	1,1026
	4,2602

Das Wasser löst bei 100° $\frac{1}{12}$, bei gewöhnlicher Te peratur nur $\frac{1}{200}$ seines Gewichts auf. Die konzentrirte A lösung setzt beim Erkalten nadelförmige Krystalle ab. I Alkohol ist diese Säure viel auflöslicher; auch das Terp tinöl löst sie in der Kälte, besonders leicht aber in der Wär auf; wird die bei 100° gesättigte Auflösung allmählig l auf 10° abgekühlt, so erstarrt sie zur festen Masse. Di Säure löst sich ferner unverändert in Salpetersäure u Schwefelsäure auf; von Chlor wird sie ebenfalls nicht a gegriffen.

3023. Die Benzoesäure wird aus Benzoeharz bereitet, indem man dieses gröblich zerstößt, und in einer Schüssel einer gelinden Hitze aussetzt. Ueber die Schüssel wird eine lange kegelförmige oben offene Tüte aus Pappdeckel gestürzt. Gewöhnlich verklebt man die Fugen am Rande der Schüssel, wo die Tüte diese berührt, mit geleimten Papierstreifen, um das Entweichen der Säure zu verhindern. Die Benzoesäure verflüchtigt und verdichtet sich in äußerst zarten Nadeln an den innern Wänden der Tüte. Von Zeit zu Zeit hebt man diese ab, um die Krystalle herauszunehmen. Soll die Operation gelingen, so muß man sehr mäßig feuern; steigen keine weißen Dämpfe mehr auf, so ist dieselbe beendigt. Die also dargestellte Säure riecht sehr stark und angenehm nach Benzoeharz. Dieser Geruch rührt von einer öligen, flüchtigen Substanz her, die der Säure zugleich einen scharfen Geschmack ertheilt, der um so stärker hervortritt, je schlechter das Feuer dirigirt worden ist. Die Dämpfe dieses Oels verbreiten sich in der Luft, wenn Benzoesäure durch Sublimation bereitet wird, und reitzen die Lunge zum Husten. Beim medizinischen Gebrauch darf man diesen Oelgehalt der Benzoesäure nicht unbeachtet lassen.

Will man die Benzoesäure von allen anhängenden Unreinigkeiten befreien, so muß sie mit konzentrirter Salpetersäure gekocht werden, oder man giebt sie in Wasser und läßt einen Strom Chlorgas durchstreichen; hierauf wird sie in einem Glaskolben bei gelinder Hitze sublimirt.

Die wohlfeilste Bereitungsart der Benzoesäure aus Benzoeharz ist folgende: man kocht das pulverisirte Harz mit Wasser und Kalk aus; dadurch bildet sich auflöslicher benzoesaurer Kalk und eine aus Harz und Kalk bestehende unlösliche Verbindung. Man filtrirt hierauf die Flüssigkeit und fällt dann die Benzoesäure durch Salzsäure.

Am meisten Benzoesäure wird nach Stoltze gewonnen, wenn man 1 Th. Benzoepulver in 3 Th. Alkohol auflöst, und die Auflösung genau mit kohlensaurem Natron sättigt, welches in einem Gemenge von 8 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol aufgelöst ist; man giebt nun noch 2 Theile Wasser hinzu und destillirt den Alkohol ab. Die rückständige wäßrige

Flüssigkeit wird abgegossen und hinterläßt einen harzig[illegible] Rückstand; dieser wird nun durch reines Wasser vollen[illegible] ausgewaschen und die erhaltene Flüssigkeit durch Schwef[illegible] säure gefällt. Man erhält so 18 Prozente Benzoesäure a[illegible] dem Harze, während man durch trockne Destillation nur [illegible] gefähr 13 Proz. gewinnt.

3024. Die Benzoesäure wird auch aus dem Har[illegible] grasfressender Säugethiere, z. B. der Ochsen, Pferde, E[illegible] phanten ꝛc. gewonnen, indem man diesen abdampft, die H[illegible] pursäure durch Salzsäure fällt, und das erhaltene Prod[illegible] zersetzt, indem man es mit Schwefelsäure erhitzt.

Die aus dem Harn bereitete Benzoesäure hat stets e[illegible] nen eigenthümlichen Harngeruch, während die aus Benz[illegible] dargestellte Säure immer nach diesem Harz riecht. Ma[illegible] kann sie auch durch Chlor oder Salpetersäure reinigen, od[illegible] ihren üblen Geruch dadurch etwas verbergen, indem ma[illegible] sie mit ungefähr $\frac{1}{20}$ ihres Gewichtes Benzoepulver destillir[illegible]

Da das ätherische Bittermandelöl sich im Kontakt m[illegible] der Luft in Benzoesäure umwandelt, so kann man sogar [illegible] in gewissen Fällen diese Eigenschaft benützen, um sich äu[illegible] ferst leicht reine Benzoesäure zu verschaffen.

Die Benzoesäure wird zuweilen, jedoch selten in d[illegible] Medizin als Reizmittel angewendet. Als auflösliches be[illegible] zoesaures Salz kann sie, wie die Bernsteinsäure, bei Anal[illegible] sen zur Scheidung des Mangans vom Eisen gebraucht we[illegible] den (S. Th. III. §. 1748.); auch zur Trennung des Eisenoxy[illegible] vom Eisenoxydul kann sie auf gleiche Weise angewend[illegible] werden.

3025. Benzoesaure Salze oder Benzoate (Be[illegible] zoates). In den neutralen benzoesauren Salzen enthält [illegible] Basis den dritten Theil des in der Säure befindlichen Sau[illegible] stoffs. Die Benzoesäure bildet auch saure und basische Sal[illegible] in welchen letzteren sich die relative Anzahl der Säureato[illegible] zu der der Basisatome wie 1 : 3 und wie 2 : 3 verhalten.

Im Allgemeinen hat die Benzoesäure nur eine schwa[illegible] Verwandtschaft zu den Basen; zuweilen wird schon be[illegible] Austrocknen ein Theil Säure aus den benzoesauren S[illegible] zen verflüchtigt. Setzt man sie einer starken Hitze aus,

schmelzen die der ersten Abtheilung und liefern eigenthümliche Produkte, welche den aus den essigsauren Salzen, durch gleiche Behandlung, erzeugten Substanzen höchst ähnlich sind, und weiter unten näher betrachtet werden sollen. Gewöhnlich haben die Benzoate ein fettiges Ansehen.

Die Auflösungen von benzoesauren Salzen werden durch andere Säuren zersetzt, und Benzoesäure daraus gefällt; mit den Eisenoxydsalzen geben sie ziegelrothe Niederschläge.

3026. Benzoesaures Kali. Dieses Salz ist zerfließlich und im Wasser so wie in Alkohol löslich, und schmeckt scharf und salzig.

Benzoesaures Natron. Es bildet nadelförmige Krystalle, welche verwittern und im Wasser leicht aber im Alkohol schwer löslich sind. Es schmeckt süßlich stechend.

Benzoesaurer Kalk. Man erhält ihn, indem man Benzoepulver mit sehr fein pulverisirter Kreide digerirt. Es ist im Wasser löslich und krystallisirt in glänzenden Nadeln. Dieses Salz verwittert in trockner Luft und hat einen scharfen und süßlichen Geschmack.

3027. Benzoesaures Manganoxydul. Es krystallisirt in zarten, farblosen und luftbeständigen Nadeln. Zu seiner Auflösung bedarf es 20 Theile kaltes und viel weniger kochendes Wasser. Auch im Alkohol ist es auflöslich.

Benzoesaures Eisen. Das Oxydulsalz bildet verwitterbare Nadeln, welche im Wasser und Alkohol auflöslich sind.

Das Oxydsalz ist unlöslich im Wasser und fällt als röthlich gelbes Pulver aus den Auflösungen und zwar noch viel voluminöser als das durch Ammoniak gefällte Eisenoxyd. Auf die Unauflöslichkeit dieses benzoesauren Salzes gründet sich die Scheidung des Eisenoxydes von mehrern andern Oxyden, wie z. B. vom Mangan-, Nickel- und Zinkoxyd, ja selbst vom Eisenoxydul, welche mit jenem zugleich in Auflösung sich befinden, und durch Zugabe eines auflöslichen ganz neutralen bezoesauren Salzes davon geschieden werden können. Nach Hisinger, welcher diese Scheidungsart zuerst empfahl, wird das benzoesaure Eisenoxyd durch kochendes Wasser zer-

setzt, in ein unlösliches basisches und lösliches saures Salz man darf daher den Niederschlag nur mit kaltem Wasser waschen. Will man das große Volum des Niederschlags etwas vermindern, so darf man nur Ammoniak darauf gießen, welches ihm dem größten Theil seiner Säure entzieht, und ihn dunkler färbt.

Das saure bezoesaure Eisenoxyd ist löslich und krystallisirt durch Abdampfen.

Benzoesaures Zinn. Dieses Salz ist im Wasser wenig löslich.

Benzoesaures Zink bildet verwitterbare Nadeln welche im Wasser und in Alkohol anflöslich sind.

Benzoesaures Nickel. Es sind blättrige blaßgrün Krystalle, welche an der Luft verwittern und im Wasser so wie im Alkohol sich leicht auflösen.

3028. Benzoesaures Spießglanzoxyd. Es bildet weiße, blätterige Krystalle, welche luftbeständig sind, und sich im Wasser und Alkohol auflösen.

Benzoesaures Kupferoxyd. Dieses Salz erscheint in dunkelgrünen Krystallen, welche im Wasser sehr wenig löslich, im Alkohol aber ganz unlöslich sind.

Benzoesaures Blei. Es bildet blättrige, luftbeständige Krystalle, welche im Wasser leicht löslich sind, und auch vom Alkohol noch aufgenommen werden. In der Hitze verlieren sie die Hälfte ihres Wassergehaltes, halten aber dann die andere Hälfte hartnäckig zurück; es schmilzt endlich und zersetzt sich zuletzt bei noch höher gesteigerten Hitzgraden. Das krystallisirte benzoesaure Blei enthält:

1 At. Benzoesäure . . .	1433,78	46,95
1 At. Bleioxyd	1394,60	45,67
4 At. Wasser	225,00	7,38
	3050,38	100,00

Wird das Salz mit Ammoniak zusammengebracht, so verwandelt es sich in Drittel benzoesaures Blei.

3029. Benzoesaures Silber. Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft und das also bereitete Salz erscheint krystallinisch, wenn man es in heißem Wasser zerrührt; ja in einer hinreichenden Menge Wassers würde es

sich sogar auflösen. Es bildet längliche glänzende Blättchen, welche kein Wasser enthalten. Im Feuer schmilzt es unter Aufblähen, zersetzt sich und hinterläßt reines Silber. Es besteht aus:

1 At. Benzoesäure	1433,78	49,70
1 At. Silberoxyd	1450,60	50,30
	2884,38	100,00

Benzon.

3030. Destillirt man benzoesauren Kalk, so erzeugt sich nahe beim Rothglühen desselben ein braunes, schweres Oel, welches überdestillirt; als Rückstand bleibt dann kohlensaurer Kalk. Das übergegangene Oel enthält Benzon, Doppelt-Kohlenwasserstoff und Naphtalin.

Um den Doppelt-Kohlenwasserstoff abzuscheiden, erwärmt man das Destillationsprodukt längere Zeit im Wasserbad; der Kohlenwasserstoff, welcher bei 86° kocht, verflüchtigt sich dann. Wird nichts mehr abgeschieden, so setzt man die Destillation über freiem Feuer fort, und erhält dann bald Wasser, und ein minder dunkelfärbiges aber schwereres Oel, als das rohe Destillationsprodukt war, welches wenigstens erst bei 250° kocht. Es ist dieß im Gemenge von Benzon und Naphtalin. Die letztere Substanz kann man zwar nicht vollständig, aber doch wenigstens gröstentheils abscheiden, wenn man dieß Oel längere Zeit einer Kälte von 20° aussetzt, das Naphtalin krystallisirt und das Benzon, welches liquid bleibt, läßt sich leicht mittelst eines kleinen gläsernen Stechhebers (Pipette) herausheben.

Das Benzon ist ein nicht sonderlich dickes Oel, welches im reinen Zustand farblos, gewöhnlich aber gelblich erscheint; es riecht brenzlich, aber nicht unangenehm, ist leichter als Wasser und kocht erst bei einer Temperatur, die 250° noch übersteigt, und erfordert hierzu also einen höheren Hitzgrad als die Benzoesäure.

Es widersteht der Einwirkung der Salpetersäure und des Kali's, die Schwefelsäure aber färbt es, selbst in der Kälte, braun und zersetzt es vollständig. Das Chlor bildet mit ihm, selbst im gewöhnlichen Tageslichte, Salzsäure und ein krystallisirtes Produkt.

Das Benzon enthält:

C^{26}	—	994,7	86,5
H^{10}	—	62,5	5,4
O	—	100,0	8,1
		1157,2	100,0

Es leuchtet von selbst ein, daß die Reaction, w den benzoesauren Kalk in Benzon verwandelt, genau selbe ist, welche den essigsauren Kalk in Aceton umwan denn setzt man

$C^{28}H^{10}O^{3} + CaO$ oder benzoesauren Kalk
und zieht davon ab $C^{2}\quad O^{2} + CaO$ oder kohlensauren Kalk

so bleibt $C^{26}H^{10}O$ . . . . . oder Benzon.

Die Erzeugung des Naphtalins, welches das Be begleitet, ist leicht erklärlich. Nehmen wir z. B. an, daß der Einwirkung des Kalkes ausgesetzte Benzon den noch gen Sauerstoff verliert, indem dieser zur Bildung der lensäure dient, so hat man

$C^{26}H^{10}O$ oder Benzon
$C\quad O$ — Kohlensäure

$C^{25}H^{10}$ oder Naphtalin

Die Bildung des Doppelt-Kohlenwasserstoffs ist minder leicht erklärlich. Da der benzoesaure Kalk W enthält, so ist anzunehmen, daß dieses Wasser bei der action mitwirkt. Man hat demnach

$C^{28}H^{10}O^{3} + H^{2}O$
welche verlieren $C^{4}\quad O^{3}\quad O = C^{4}O^{4}$ oder Kohlensä

es bleibt dann $C^{24}H^{10} + H^{2} = C^{24}H^{12}$ oder Doppelt-Kohlenw

Alle diese Thatsachen wurden von Peligot beo tet. Mitscherlich hat gleichzeitig gefunden, daß durch stillation der Benzoesäure mit dem drei- oder vierfachen wicht gelöschten Kalk's reiner Doppelt-Kohlenwasserst

*) Mitscherlich nennt diesen Doppeltkohlenwasserstoff Benzin. Es i klare farblose Flüssigkeit von einem eigenthümlichen, angenehmen äthe

gebildet wird, was nach dem Vorhererwähnten keiner weitern Erklärung bedarf.

Benzoyl.

3031. **Benzoyl** nannten **Liebig** und **Wöhler** ein noch hypothetisches Radikal, welches ich dem Kohlenoxyd vergleiche, mit dem es in seinen Hauptreactionen viel Aehnlichkeit hat. Es würde bestehen aus

$$C^{28}H^{10}O^{2}$$

Obschon die Existenz eines solchen Radikals noch nicht erwiesen ist, so werden die folgenden Thatsachen doch sehr leicht erklärlich, wenn wir diese Annahme unverändert gelten lassen.

Das reine Benzoyl ist noch nicht dargestellt worden.*) Seine Verbindung mit Wasserstoff existirt in dem ätherischen Oele der bittern Mandel oder des Kirschlorbeers verbunden mit Blausäure, welche darin in constantem Verhältniß vorhanden ist. Man sucht zuerst diese Wasserstoffverbindung sich zu verschaffen, weil mit deren Hülfe alle übrigen Benzoylverbindungen sich darstellen lassen.

Geruche; es hat ein specif. Gewicht von 0,85 und kocht bei 86 Graden. In Eis gestellt wird es fest und bildet eine krystallinische Masse, welche bei 7 Grad wieder liquid wird. In Alkohol und Aether löst es sich leicht, aber im Wasser nur sehr wenig auf. Von konzentrirter Schwefelsäure und andern starken Säuren wird es nicht verändert, und kann selbst mit denselben destillirt werden. Das Benzin besteht aus 92,46 Kohlenstoff und 7,55 Wasserstoff und bildet eigenthümliche Verbindungen, wenn man es mit wasserfreier Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure 2c. zusammenbringt. (S. **Mitscherlichs** Lehrbuch d. Chemie, 2te Aufl. Bd. I. S. 661.)

A. u. E.

*) Neuerlichst hat **Laurent** das Benzoyl wirklich isolirt dargestellt, und zwar aus einer harzigen Substanz, die bei Destillation des Bittermandelöls erhalten wurde. Diese Harzsubstanz zeigte sich nur ein einziges Mal und zwar in der Vorlage, als man bei Rektifikation des Bittermandelöls Brunnenwasser statt Seinewasser anwendete.

Laurent hat darin drei Substanzen gefunden, und zwar ein Oel, welches Bittermandelöl enthält, dann Benzoin und einen neuen krystallinischen Körper, das **Benzimid**, welches dem Benzamid (3038) ähnlich zusammengesetzt ist. Betrachtet man nämlich das Benzamid, seiner Mischung nach,

3032. **Benzoyl-Wasserstoff.** Das ätherische Oel des Kirschlorbeers und der bittern Mandeln ist folgendermassen zusammengesetzt:

$$(C^{28}H^{10}O^{2}H^{2})+CAz^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}}$$

Der letzte Ausdruck dieser Formel ist Blausäure, welche man abscheiden muß. Gewöhnlich wendet man Bittermandelöl an. Man mischt dieses Oel mit Kalihydrat und einer Auflösung von Eisenchlorür; nachdem das Gemenge stark geschüttelt worden ist, wird es destillirt. Alles Oel geht mit dem Wasser über, ist aber nun gänzlich von Blausäure gereinigt. Man scheidet es mittelst einer Pipette und rectificirt das Oel aufs Neue mit frischausgeglühtem, gelöschtem Kalk. Das auf solche Weise erhaltene und von Wasser und Blausäure oder auch Benzoesäure befreite Oel ist vollkommen farblos und klar. Es ist Benzoyl-Wasserstoff; es bricht das Licht stark, unterscheidet sich, dem Geruche nach, wenig von dem ursprünglichen Oel, und besitzt einen brennenden gewürzhaften Geschmack. Sein spezifisches Gewicht ist 1,043 und sein Siedepunkt übersteigt noch 200°. Es entzündet sich leicht und brennt mit weißer rußender Flamme.

Leitet man es durch eine rothglühende Glasröhre, so zersetzt es sich nicht. An der Luft, so wie im feuchten oder trockenen Sauerstoff verwandelt es sich vollständig in krystallisirte Benzoesäure; diese Umwandlung erfolgt noch schneller unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, indem sie schon nach einigen Augenblicken beginnt. An der Luft und bei Ein-

---

entsprechend dem neutralen benzoesauren Ammoniak, so entspricht das Benzimid dem sauren benzoesauren Ammoniak.

Das Benzoyl wurde isolirt dargestellt, indem Laurent Chlorgas in geschmolzenes Benzoin strömen ließ. Es bildete sich Salzsäure und Benzoyl. Dieses besitzt folgende Eigenschaften: es ist gelblich, geruch- und geschmacklos schmelzbar und verflücht sich unzersetzt. Zwischen 90 und 92 Grad erstarrt die geschmolzene Substanz zu einer festen faserigen Masse, die unlöslich in Wasser, leichtlöslich aber im Alkohol und Aether ist. Es entzündet sich, auf einem Platinblech erhitzt, und brennt mit rother, rußender Flamme.

Bei der Zerlegung stimmte das Resultat ganz mit der aus den Benzoylverbindungen früher schon berechneten Zusammensetzung überein. (S. Poggendorffs Annalen, Bd. 36. 497. A. n. E.

wirkung des Wassers und Kali's erhält man benzoesaures Kali. Stellt man diesen Versuch über Quecksilber an, so beweist das Aufsteigen des Metalls, daß Sauerstoff absorbirt wird.

Durch die wasserfreien Alkalien wird es nicht verändert; die Hydrate derselben aber verhalten sich ganz verschieden dagegen. Erhitzt man es bei Ausschluß der Luft mit Kalihydrat, so bildet sich benzoesaures Kali, und reines Wasserstoffgas entbindet sich. Bringt man den Benzoyl-Wasserstoff mit einer Auflösung des Kali's in Alkohol, oder mit absolutem Alkohol, welcher mit Ammoniakgas gesättigt worden ist, zusammen, so löst es sich schnell darin auf und es bildet sich bei verhindertem Luftzutritt ein bezoesaures Salz, welches in krystallinischen Blättchen niederfällt, sobald man das Kali hinzugiebt. Gießt man Wasser darauf, so löst sich das Salz auf, und es scheidet sich ein ölartiger Körper aus, der noch nicht näher untersucht worden ist.

Der Benzoyl-Wasserstoff löst sich unverändert in concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auf. Erhitzt man die letztere Auflösung, so wird sie purpurroth, dann schwarz und entbindet endlich schweflichte Säure.

Chlor und Brom wirken gleichfalls auf diesen Körper, und bilden neue Verbindungen damit. Der Benzoyl-Wasserstoff besteht aus

C^{14}	—	1071,28	79,57
H^{12}	—	75,00	5,56
O^{2}	—	200,00	14,87
		1346,28	100,00

3033. Chlorbenzoyl. Läßt man trocknes Chlorgas durch Benzoyl-Wasserstoff streichen, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark; es findet eine Gasabsorbtion und Entbindung von Salzsäure statt. Sobald die Bildung der Salzsäure langsamer vor sich geht, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, in Folge des in der Auflösung bleibenden Chlors; durch einfaches Kochen aber läßt sich der Gasüberschuß wieder verjagen. Wenn gleich man die Flüssigkeit kochen läßt, und der Gasstrom noch hineinstreicht, so tritt doch ein Zeitpunkt

ein, in welchem die Entbindung der Salzsäure aufhört; das Chlorbenzoyl bleibt nun rein in dem Gefäße zurück.

Diese Chlorverbindung ist eine wasserhelle Flüssigkeit von 1,196 specifischem Gewicht. Sie hat einen eigenthümlichen, ausserordentlich durchdringenden Geruch, welcher die Augen stark reizt, und dem Rettiggeruche ähnelt. Sie siedet erst bei höheren Hitzgraden, ist entzündlich und brennt mit rußender Flamme, die am Rande grün erscheint.

Anfänglich fällt dieses Chlorid im Wasser zu Boden, ohne sich aufzulösen; nach längerer Zeit aber, oder wenn es gekocht wird, zersetzt es sich jedoch gänzlich, indem es krystallisirte Benzoesäure und Salzsäure liefert. Dieselbe Zersetzung erleidet es, wenn man es längere Zeit feuchter Luft aussetzt. Läßt man einen Strom von Chlorgas in ein Gemenge von Benzoyl-Wasserstoff und Wasser treten, so verschwindet das Oel und es bleibt eine krystallinische Masse von Benzoesäure zurück.

Das Chlorbenzoyl kann über wasserfreien Baryt oder Kalk unverändert destillirt werden. Mit einem Alkali und Wasser erhitzt, verwandelt es sich schnell in Chlormetall und benzoesaures Kali. Es enthält dieses Chlorid:

28 At. Kohlenstoff	1070,18	60,02
10 At. Wasserstoff	62,50	3,51
2 At. Sauerstoff	200,00	11,55
2 At. Chlor	442,64	24,92
	1775,32	100,00

Das Chlorbenzoyl löst unter Mitwirkung der Wärme Phosphor und Schwefel auf, welche Körper beim Erkalten wieder daraus krystallisiren. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit Schwefelkohlenstoff, ohne darauf zu reagiren; mit starrem Chlorphosphor in Berührung gebracht, erhitzt es sich stark, erzeugt flüssigen Chlorphosphor und einen ölartigen Körper von durchdringendem Geruch, der noch nicht näher untersucht worden ist.

Das Chlorbenzoyl mischt sich ferner in jedem Verhältniß mit Alkohol. Das Gemenge erhitzt sich nach und nach,

wirkung des Wassers und Kali's erhält ma
Kali. Stellt man diesen Versuch über Que
beweist das Aufsteigen des Metalls, daß S
lirt wird.

Durch die wasserfreien Alkalien wird es
dert; die Hydrate derselben aber verhalten sich g
schieden dagegen. Erhitzt man es bei Ausschluß
mit Kalihydrat, so bildet sich benzoesaures Kali, und
Wasserstoffgas entbindet sich. Bringt man d
Wasserstoff mit einer Auflösung des Kali's in A
mit absolutem Alkohol, welcher mit Ammoniakgas g
worden ist, zusammen, so löst es sich schnell darin
es bildet sich bei verhindertem Luftzutritt ein
Salz, welches in krystallinischen Blättchen nie
man das Kali hinzugiebt. Gießt man Wasser
sich das Salz auf, und es scheidet sich ein
aus, der noch nicht näher untersucht worde

Der Benzoyl-Wasserstoff löst sich unverän
centrirter Salpetersäure und Schwefelsäure auf.
die letztere Auflösung, so wird sie purpurroth,
und entbindet endlich schweflichte Säure.

Chlor und Brom wirken gleichfalls auf diesen Körper, und bilden neue Verbindungen damit. Der Benzoyl-Wasserstoff besteht aus

C^{28}	—	1071,28	79,57
H^{12}	—	75,00	5,56
O^{2}	—	200,00	14,87
		1346,28	100,00

3033. **Chlorbenzoyl.** Läßt man trocknes Chlorgas durch Benzoyl-Wasserstoff streichen, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark; es findet eine Gasabsorbtion und Entbindung von Salzsäure statt. Sobald die Bildung der Salzsäure langsamer vor sich geht, so färbt sich die Flüssigkeit gelb, in Folge des in der Auflösung bleibenden Chlors; durch einfaches Kochen aber läßt sich der Gasüberschuß wieder verjagen. Wenn gleich man die Flüssigkeit kochen läßt, und der Gasstrom noch hineinstre icht, so tritt dch ein Zeitpunkt

. . :benzoyl. Diese Verbindung scheint ni
. . .ie Einwirkung des Jods auf Benzoyl-W
. . .r werden zu können; aber man erhält
. . . Jodkalium mit Chlorbenzoyl erhitzt. C
. . .ne Flüssigkeit, welche beim Erkalten ei
. . .asse von gleicher Farbe bildet. Die Aufl
. . .erflüssiges Jod zurück. Im reinen Z
. . .des, krystallisirt in Tafeln und schmilzt leicht
. . .zet jedoch, indem es etwas Jod entbi
. . .s Wasser und den Alkohol, wie die vorig
. . .h hinsichtlich seiner Brennbarkeit, un
. . . große Aehnlichkeit mit der vorigen Ve
. . . muß enthalten:

.	—	1071,28	36,77
.	—	62,50	2,14
.	—	200,00	6,86
.	—	1579,50	54,23
		2913,28	100,00

. . .wefelbenzoyl. Man erhält es dur
. . .lorbenzoyls mit fein pulverisirtem Schw
. . . als ein Oel, welches zu einer weiche
. . .en Masse erstarrt, und einen unangene
. . .er an den Schwefel erinnert. Durch K
. . .t es nicht zersetzt zu werden; beha
. . . einer kochenden Aetzkaliauflösung, s
. . .ählich, jedoch sehr langsam, in benzo
. . .chwefelkalium. Es ist entzündlich, bren
. . . Flamme und bildet dabei schweflicht
. . .l wird es nicht zersetzt.

. . .enzoyl muß bestehen aus:

.	—	1071,28	69,77
	—	62,50	4,06
	—	200,00	13,03
	—	201,16	13,14
		1534,94	100,00

. . .zoyl. Der Benzoyl-Wasserstoff kan
. . . auflösen und dessen Geruch anneh

Das Chlor. . .
niß mit Alkohol.

K. . . Ph. . . ben. . . Phosphor wieder dar. . . niß. . . mit . . . starrem . . . stark, eigen. . . Körper von . . . untersucht wor. . .

nach einigen Minuten wird die Hitze so stark, daß die [Flü]ssigkeit kocht, und dicke Nebel von Salzsäure ausstößt. [Setz]t man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so schei[det] sich Benzoeäther ab, dessen Bildung sehr leicht erklär[bar] ist.

Behandelt man das Chlorbenzoyl mit einem Bromid, [Jod]id, Sulphurid oder Cyanid, so findet ein Austausch der [Best]andtheile statt; es bildet sich einerseits Chlormetall und [and]ererseits eine Verbindung von Benzoyl mit Brom, Jod, [Sch]wefel oder Cyan, und diese ist dann dem Chlorbenzoyl [ähn]lich zusammengesetzt.

3034. Brombenzoyl. Es bildet sich diese Verbin[dun]g unmittelbar, wenn man Benzoyl-Wasserstoff mit Brom [mi]ngt. Das Gemenge erhitzt sich und entbindet dicke Nebel [vo]n Bromwasserstoffsäure; durch Erwärmen läßt sich diese, [so] wie das überschüssige Brom leicht austreiben. Dieses [Br]omid bildet eine weiche, bey gewöhnlicher Temperatur halb[flü]ssige Masse, in der sich große krystallinische, bräunlich ge[fär]bte Nadeln befinden. Es schmelzt schon bei gelinder [W]ärme zu einer braungelben Flüssigkeit, und riecht fast wie [da]s Chlorid, aber viel schwächer und etwas gewürzhaft. An [de]r Luft raucht es schwach; durch Erhitzen aber entwickeln [s]ich sehr dichte Dämpfe. Es ist entzündlich und brennt mit [he]ller rußender Flamme.

Vom Wasser wird es langsam zersetzt. Erhitzt man [e]s in dieser Flüssigkeit, so behält es das Ansehen eines bräun[li]chen Oels, und erst nach lange fortgesetztem Kochen zersetzt [e]s sich in Bromwasserstoff- und Benzoesäure; es löst sich [lei]cht in Alkohol und Aether auf, ohne zersetzt zu werden. [Du]rch Abdampfen läßt es sich daraus wieder als krystallini[sche] Masse abscheiden. Dieses Bromid muß bestehen aus:

C^{28}	—	1071,28	46,34
H^{10}	—	62,50	2,70
O^{2}	—	200,00	8,65
Br^{2}	—	978,30	42,31
		2312,08	100,00

nicht mit dem Ammoniak in Berührung kommen läßt. Ma
muß deshalb die Masse wiederholt aus dem Gefäße ne
men, sie auspressen, um dann aufs Neue den noch unberüh-
ten Theil der Wirkung des Gases auszusetzen.

Um das Benzamid rein darzustellen, wäscht man zue
die erhaltene weiße Masse mit kaltem Wasser und löst da
das rückständige Benzamid in heißem Wasser auf, aus w
chem es beim Erkalten wieder krystallisirt. Hat man das A
moniakgas nicht durch Kalihydrat vollkommen getrocknet,
bildet das feuchte Gas mit dem Chlorbenzoyl eine entsp
chende Menge benzoesaures Ammoniak, und man erhält d
weniger Benzamid.

Hat man das Chlorbenzoyl nicht vollkommen mit A
moniak gesättigt, so zersetzt sich das gebildete Benzamid in h
ßem Wasser entweder theilweise oder gänzlich, je nach d
Menge von Chlorbenzoyl, welche frei blieb, so wie nach d
Menge Salzsäure und Benzoesäure, welche daraus herv
gehen.

Enthält endlich das angewendete Chlorbenzoyl noch e
was Chlor aufgelöst, so bildet das Ammoniak einen ölig
Körper von aromatischem Geruche, der dem des Bitterma
delöls ähnlich ist. Das Benzamid, welches man erhält, schmi
noch ehe es sich im warmen Wasser auflöst, gleich einem Oe
Es sondert sich aufs Neue aus der Auflösung in Oeltropf
ab, welche nach einiger Zeit starr werden. Das reine Be
zamid bietet beim Crystallisiren eine merkwürdige Ersche
nung dar. Läßt man nämlich die kochende Auflösung schne
erkalten, so bildet sie glänzende Krystalle, welche dem chlo
sauren Kali ähneln. Erkaltet im Gegentheil eine conzentri
Auflösung langsam, so erstarrt die Flüssigkeit zu einer we
ßen Masse, welche aus seidenglänzenden, nadelförmigen Kr
stallen besteht, die dem Coffeïn ähnlich sind. Ein oder meh
rere Tage nachher, ja zuweilen schon nach Verlauf von ei
gen Stunden bilden sich in der Masse einige kleine Höhlu
gen, welche ein oder mehrere, wohl ausgebildete Krystal
enthalten, die auf Kosten jener feinfaserigen Krystalle si
gebildet haben. Diese Umwandlung verbreitet sich bald üb
die ganze Masse.

Das Benzamid krystallisirt in geraden rhomboidalen
..., deren spitze Kanten der Länge nach abgestumpft
auf der Abstumpfungsfläche bemerkt man parallele Blät-
gänge. Die Krystalle haben Perlmutterglanz, sind
...tig und schwimmen wie eine Fettsubstanz auf dem
... Bei 115° C schmilzt das Benzamid zur klaren Flüs-
... und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen
...ttrigen Masse. Bei stärkerm Erhitzen kocht sie und
...t unverändert über. Die Dämpfe riechen etwas nach
...andelöl. Es entzündet sich leicht und brennt mit
...er Flamme.

Das krystallisirte Benzamid ist in kaltem Wasser fast
... unlöslich; dagegen löst es sich leicht in Alkohol, so
... in kochendem Schwefeläther auf, woraus es beim Er-
... wieder in regelmäßigen Krystallen anschießt. Wird
... mit Aetzkali bei gewöhnlicher Temperatur zusammenge-
..., so liefert es keine Spur von Ammoniak. Die Auf-
...ungen desselben werden in der Kälte weder von Eisensal-
... noch von irgend andern Metallsalzen gefällt. Kocht man
... Benzamid aber mit einer Aetzkaliauflösung, so entbindet
... viel Ammoniak, und es bildet sich bezoesaures Kali.

Wird das Benzamid durch Kochen mit einer starken
...re aufgelöst, so erzeugt sich viel Benzoesäure und ein
...moniaksalz. Wendet man konzentrirte Schwefelsäure an,
... sublimirt sich die neuentstehende Benzoesäure. Durch bloßes
...chen mit Wasser findet diese Zersetzung des Benzamids in
...zoesäure und Ammoniak statt.

Das Benzamid ist zusammengesetzt aus:

28 At. Kohlenstoff	. .	1070,11	69,73
14 At. Wasserstoff	. .	87,36	5,69
2 At. Sauerstoff	. .	177,03	11,53
2 At. Stickstoff	. .	200,00	13,05
		1534,50	100,00

Die Mischung des Benzamids kann also ausgedrückt
...rden durch $C^{28}H^{10}O^{2} + Az^{2}H^{4}$, welche, indem Wasser
...er $H^{2}O$ zersetzt wird, Benzoesäure $C^{28}H^{10}O^{3}$ und Am-
...niak $Az^{2}H^{6}$ gerade wie das Oxamid geben kann.

Wird das Benzamid mit einem Ueberschusse von Ae baryt erhitzt, so findet eine Schmelzung statt. Der Bar scheint sich in Hydrat zu verwandeln; es entbindet sich Am moniak, und zugleich geht ein öliges Produkt über, welch farblos und leichter als Wasser ist, in welchem es sich nicht l löst. Es besitzt einen aromatischen süßlichen Geruch, ähn dem des Chlorkohlenstoffs, und zeichnet sich durch einen ei genthümlichen süßen, fast zuckerigen Geschmack aus. Di Oel brennt mit heller Flamme, und erleidet weder durch ätzenden Alkalien, noch durch die konzentrirten Säuren ei Veränderung. Man kann sogar Kalium bei gelinder H darin schmelzen. Dieselbe Substanz wird in beträchtlich Menge auch gebildet, ohne jedoch von Ammoniak beglei zu seyn, wenn man das Benzamid mit Kalium schmelz hierbei scheint letzteres gänzlich in Cyankalium verwand zu werden.

Erhitzt man Benzamiddampf in einer engen rothglü henden Röhre, so zersetzt es sich in geringer Menge, u ohne daß sich eine Spur von Kohle absetzt. Der größte Th aber geht unzersetzt über und zwar gemengt mit einem t theil des obenerwähnten süßen Oels.

Benzoin.

3039. Dieser schon von Stange beobachtete Körp wurde früher in den chemischen Lehrbüchern als Kamphor oder Kampher des ätherischen Bittermandelöls aufgeführt.

Es bildet sich unter verschiedenen Umständen in de Bittermandelöl und man erhält es, indem man dieses O über Aetzkali rektifizirt; es bleibt dann auf der Oberfläc des Kali's. Bringt man Bittermandelöl mit einer konze trirten Auflösung von Aetzkali zusammen und hindert d Luftzutritt, so findet man dasselbe nach einigen Wochen eine Benzoinmasse verwandelt. Auch kann man diese Su stanz bereiten, wenn man Bittermandelöl in Wasser aufl bis zu dessen Sättigung, und dann der Auflösung etw Aetzkali beimischt. Man findet dann, daß das Benzoin s nach einigen Tagen in zarten nadelförmigen Krystallen a gesetzt hat.

Man erhält unter diesen verschiedenen Umständen ein oder minder gelb gefärbtes Benzoin, welches durch Auf- in kochendem Schwefeläther und Behandeln mit thie- Kohle, durch wiederhohltes Umkrystallisiren ganz rein farblos dargestellt werden kann.

Das Benzoin erscheint in durchsichtigen, stark glänzen- den säulenförmigen Krystallen. Es ist geruch- und ge- los, schmilzt bei 120° zu einem farblosen Liquidum, beim Erkalten wieder eine strahlenförmige Krystallmasse. Erhitzt man es stärker, so kocht es und destillirt über; es zündet sich leicht und brennt mit heller, rußender Flamme. In kaltem Wasser ist es unlöslich; dagegen löst es sich et- in warmen Wasser auf, und scheidet sich daraus wie- beim Erkalten in nadelförmigen Krystallen ab. Der Al- kohol löst in der Wärme mehr als bei gewöhnlicher Tempe- ratur davon auf.

Es wird weder durch Salpetersäure, noch durch eine kochende Aetzkaliauflösung angegriffen; die Schwefelsäure dagegen liefert damit eine violette Auflösung, welche bald braun wird, und beim Erhitzen sich dunkelgrün färbt; es ent- wickelt sich dann schwefelige Säure, und die Masse wird end- lich ganz schwarz. Die Eigenschaften dieses Körpers bieten noch wenig Interesse dar; allein seine Zusammensetzung macht ihn besonders merkwürdig. Er enthält

C^{14}	—	1071,28	79,079
H^{12}	—	75,00	5,688
O^{2}	—	200,00	15,233
		1346,28	100,000

Es ergiebt sich hieraus, daß das Benzoin isomerisch mit dem Benzoylwasserstoff ist.

Uebergießt man diese Substanz mit Brom, so erwärmt sie sich bis zum Kochen und entbindet viel Bromwasserstoff- säure. Nachdem man diese, so wie das überschüssige Brom durch Erhitzen verjagt hat, findet man das Benzoin in ein braunes dickes Liquidum verwandelt, welches nach Brombenzoyl riecht, aber nicht, wie dieses erstarrt. Das kochende Wasser, wenn es diese Verbindung zersetzt, scheint es jedoch nur auf-

ſerordentlich langſam zu thun. Die Aetzkaliauflöſung gr[illegible] es zwar an, aber nur ſchwierig; fügt man zu dieſer alk[illegible] ſchen Auflöſung Salzſäure, ſo ſetzen ſich Kryſtalle ab, wel[illegible] keine Benzoeſäure zu ſeyn ſcheinen, aber ebenſo wenig u[illegible] verändertes Benzoin ſeyn können, weil ſie ſich leicht in K[illegible] auflöſen.

Man hat vergebens verſucht, das Benzoin mit Waſſe[illegible] ſtoff zu verbinden. Schmelzt man es übrigens mit Ka[illegible] drat, ſo liefert es Benzoeſäure und Waſſerſtoffgas, welch[illegible] frei wird. Die weingeiſtige Auflöſung von Aetzkali färbt ſi[illegible] purpur, indem ſie das Benzoin auflöſt, welches aufs Ne[illegible] ſich daraus wieder als blätterig-kryſtalliniſche Maſſe abſo[illegible] dert. Wird dieſe Alkoholauflöſung mit Waſſer behandelt, [illegible] erhält man eine milchige Flüſſigkeit, welche, wenn man ſ[illegible] nach dem Erhitzen wieder erkalten läßt, nadelförmige Kr[illegible] ſtalle abſetzt, welche reines Benzoin ſind.

Hippurſäure.

Synon. Lat. Acidum hippuricum. Franz. Acid[illegible] hippurique.

Rouelle, Journal de medicine 1777. — Fourcroy u[illegible] Vauquelin, Scherer Journ. II, 432. — Chevreul Ann. [illegible] Chim LXVII, 302. — Gieſe, Scherers Journ. VIII, 170. — Li[illegible] big, Poggend. Ann. XVII, 389. Dumas und Peligot, Ann. d[illegible] Ch. et de Ph. t. 57.

3040. Nachdem Rouelle die Exiſtenz oder die [illegible] dung der Benzoeſäure im Pferdeharn erkannt hatte, ſo f[illegible] man ſpäter, daß dieſe Beobachtung ſich auf den Harn a[illegible] grasfreſſenden Thiere ausdehnen läßt. Scheele und [illegible] ihm Fourcroy und Vauquelin, Thénard, Pro[illegible] haben dargethan, daß dieſelbe Säure ſich im Urin der K[illegible] der findet. In der neueſten Zeit hatte Liebig, der die[illegible] Säure aufs Neue unterſuchte, gezeigt, daß man bisher ei[illegible] beſondere ſtickſtoffhaltige Säure verkannt habe, welche wi[illegible] lich im Harne exiſtirt, und welche ſich ſehr leicht in Benzo[illegible] ſäure verwandelt. Dieſe ſtickſtoffhaltige Säure nannte [illegible] Hippurſäure.

Der Pferdeharn wird gewöhnlich zur Darstellung derselben angewendet. Man dampft diesen Harn ab und mengt ihn mit einem schwachen Ueberschuß von Salzsäure; hierdurch erhält man nach einiger Zeit einen bräunlich-gelben krystallinischen Niederschlag von eigenthümlichem unangenehmen Geruch, der nicht durch bloßes Umkrystallisiren weggeschafft werden kann. Man kocht dieses Produkt mit thierischer Kohle, bis die filtrirte Flüssigkeit entfärbt ist. Nach dem Erkalten scheiden sich ziemlich große, weiße, halbdurchsichtige, leichtzerbrechliche Krystalle ab, welche reine Hippursäure sind.

Diese Säure schmilzt in der Hitze, zersetzt sich, und wird schwarz; zugleich sublimirt sich Benzoesäure; es entwickelt sich ein sehr charakteristischer Geruch nach bitteren Mandeln und es bleibt viel poröse Kohle zurück. Ist die Säure nicht sehr rein, so färbt sich der Sublimat schon violett. Mengt man die Säure mit dem Vierfachen ihres Gewichtes Kalkhydrat und erhitzt sie, so entbindet sich viel Ammoniak und ein flüchtiges Oel.

Die Schwefelsäure löst die Hippursäure bei 120° leicht auf, ohne sich schwarz zu färben; durch Wasser aber wird sie aus dieser Auflösung unverändert wieder gefällt. Wird sie mit Schwefelsäure noch über 120° erhitzt, so erhält man zugleich schweflige Säure und Benzoesäure. Diese Säure löst sich ebenso leicht in Salpetersäure auf, verwandelt sich aber in der Siedhitze dann gänzlich in Benzoesäure, wobei sie kaum Spuren von salpetriger Säure oder Kohlensäure entwickelt. In warmer Salzsäure ist sie gleichfalls auflöslich und krystallisirt beim Erkalten unverändert wieder heraus. Von einer Chlorauflösung in Wasser wird sie nicht angegriffen, kocht man sie aber mit einem großen Ueberschuß von Chlorkalk, so wird sie in Benzoesäure verwandelt.

Der durch Schmelzen der trocknen Hippursäure sich bildende krystallinische Sublimat wird zur Bereitung der Benzoesäure angewendet. Man löst ihn in heißem Wasser auf; die Auflösung enthält dann Ammoniak und giebt, nachdem sie mit Kalk gekocht, filtrirt und mit Salzsäure gemengt worden, beim Erkalten weißglänzende, blätterige Krystalle.

Fourcroy und Vauquelin schlugen vor, um der aus dem Thierharn gewonnenen Bezoesäure den Benzoe-Geruch zu ertheilen, sie mit $\frac{1}{20}$ Benzoeharz zu sublimiren.

3041. Die wasserfreie Hippursäure, so wie sie im hippursauren Silber existirt, scheint zu enthalten:

C^{36}	—	1377, 36	63, 93
H^{16}	—	100, 00	4, 64
Az^{2}	—	177, 02	8, 21
O^{5}	—	500, 00	23, 22
		2154, 38	100, 00

Die krystallisirte Hippursäure enthält ausserdem noch 2 Atome Wasser und besteht sonach aus

C^{36}	—	1377, 36	60, 76
H^{18}	—	112, 50	4, 96
Az^{2}	—	177, 02	7, 80
O^{6}	—	600, 00	26, 38
		2266, 88	100, 00

Nach Liebig wäre die Hippursäure von selbst schon wasserfrei, und würde bei Vereinigung mit Basen kein Wasser mehr verlieren. Das hippursaure Silber würde dann enthalten: 61,0 und 39,0 Basis.

Die stöchiometrische Formel der Säure wäre dann, sowohl im freien, als im gebundenen Zustande: $C^{36}H^{18}Az^{2}O^{6}$, oder diejenige, welche Peligot und ich für die freie Säure gegeben haben.

Fourcroy und Vauquelin, Scheele und andere Chemiker haben die Hippursäure verkannt, und sie für Benzoesäure gehalten.

Ich glaube, daß dieser Umstand nicht zufällig ist, sondern vielmehr daher rührt, daß der Harn von verschiedenen Pferden, auf gleiche Weise behandelt, bald Benzoesäure, bald Hippursäure liefert. Es wäre sonach nicht auffallend, wenn die erste dieser Säure zuweilen schon gebildet in dem Harne vorhanden wäre.

3042. Hippursaure Salze, oder Hippurate. (Hippurates). Die Hippursäure löst die meisten Metall-

xyde leicht auf. Die auflöslichen Verbindungen fällen die Eisenoxydauflösungen rostgelb, und das salpetersaure Silber und das Quecksilberoxydul in weißen käsigen Flocken.

Neutrales hippursaures Ammoniak. Es krystallisirt nur schwierig; das saure Salz dagegen krystallisirt sehr leicht. Wird das neutrale Salz abgedampft, so verflüchtigt sich Ammoniak daraus. Bis zur Trockne erhitzt, schmelzt es und wird rosenfarb; wird der Rückstand in heißem Wasser aufgelöst und wieder erkältet, so liefert er eben so gefärbte Krystalle, welche sich übrigens ganz wie Hippursäure verhalten.

Hippursaures Kali, Natron, Magnesia. Diese Salze sind leicht löslich und schwierig krystallisirbar.

Hippursaurer Baryt und Strontian. Kocht man die Säure mit kohlensaurem Baryt, so erhält man eine alkalisch reagirende Flüssigkeit, welche beim Abdampfen gallertartig wird; läßt man sie erkalten, so bildet sie konische Massen, welche so weiß wie Porzellan sind, und in kurzer Zeit vollkommen runzlich werden. Diese weiße Masse schmelzt, nachdem sie unter dem Recipienten der Luftpumpe getrocknet worden, bei gelinder Hitze ohne Gewichtsverlust, und giebt eine klare Flüssigkeit, welche beim Erkalten durchsichtiges Glas liefert. Löst man dieses basische Salz im Wasser auf, und giebt verdünnte Essigsäure bis zur sauren Reaction hinzu, so erhält man durch Abdampfen weiße durchsichtige Blätter von neutralem hyppursauren Baryt.

Hippursaurer Kalk. Man bereitet ihn durch Erhitzen der Säure mit kohlensaurem Kalk; er krystallisirt beim Erkalten in schiefen und geschobenen Säulen, und beim Abdampfen in glänzenden Blättern. Das Salz löst sich in 18 Theilen kalten, oder in 6 Theilen kochenden Wassers auf; es schmeckt bitter und stechend.

Hippursaures Bleioxyd. Erhitzt man Bleioxyd mit Wasser und Hippursäure, so löst es sich theilweise auf; ein anderer Antheil aber bildet eine zähe Masse, welche auf dem Boden des Gefäßes bleibt, sich zersetzt und leicht schwarz
d, selbst wenn es unter Wasser ist. Der aufgelöste An-
ein basisches Salz, welches beim Abdampfen auf der

Oberfläche der Flüssigkeit eine zähe glänzende Haut bi
Bei hinlänglicher Konzentration erstarrt jene endlich zu e
weißen Masse.

Das Neutralsalz erhält man, indem man eine h
Auflösung eines Bleisalzes mit einem hippursauren S
mengt. Beim Erkalten scheidet sich dasselbe in nadelfö
gen seideglänzenden Krystallen ab, welche beim Troc
weich werden und Perlmutterglanz annehmen; in tro
Luft werden sie undurchsichtig und weiß. Das Salz i
5 bis 6 Theilen kalten Wassers löslich.

Hippursaures Kupfer, Kobalt und Ni
Die Kobalt- und Nickelsalze werden durch Hippursäure n
gefällt. Das kohlensaure Kobalt löst sich leicht in d
Säure auf, und die konzentrirte Auflösung liefert rosen
bige Nadeln, welche Krystallwasser enthalten. Das koh
saure Kupfer, so wie das Kupferoxydhydrat, sind beid
Hippursäure leicht löslich; das erhaltene Salz krystallisi
lasurblauen, strahlenförmig an einander gereihten Nad
erhitzt, verliert es sein Krystallwasser und wird grün.

Die Salze von Manganoxydul, Quecksilberoxyd
Thonerde erleiden durch die auflöslichen hippursauren S
keine Veränderung.

Hippursaures Silber. Mengt man koncent
Auflösungen von hippursaurem Kali mit neutralem salp
saurem Silber, so erhält man einen weißen flockigen Nie
schlag von neutralem hippursauren Silber. Waren die
einander gemengten Auflösungen verdünnt, so bildet
Silbersalz nach einigen Stunden schöne büschelförmig
einander gereihte Krystallgruppen. Dem Lichte ausge
verändert sich dieses Salz. Es besteht aus.

Hippursäure	2154, 38	59, 75
Silberoxyd	1451, 60	40, 25
	3605, 98	100,00

Bernsteinsäure.

Synon. Flüchtiges Bernsteinsalz. Lat. Acidum s
cinicum, Sal succini. Franz. Acide succinique.

Pott Mém. de l'acad. des Sciences de Berlin 1753, 51 Senzel, dessen Lehre von der Verwandtschaft 326. — Guyton Morveau, Scherer J. III, 315. Robiquet et Colin, Ann. de Ch. et de Ph. IV. 326. — Richter, dessen neuere Gegenst. VIII, 134. Berzelius, Ann. de Chim. XCIV, 187. — Lecanu et Serbat, Journ. de Pharm. VIII, 541. Tünnermann, Schweigg. S. LI, 469. — Liebig und Wöhler, Poggendorff Ann. XVIII, 161. — Felix d'Arcet, ebendas. XXXVI, 80.

3043. Die große Aehnlichkeit, welche zwischen der Bernsteinsäure und Benzoesäure existirt, veranlaßt uns, sie auf einander folgen zu lassen, obschon ihre Zusammensetzung sehr differirt. Radikale, welche einander durch das Verhältniß ihrer Grundstoffe sehr unähnlich sind, können nichts desto weniger sich doch hinsichtlich ihrer Eigenschaften sehr nahe stehen, wenn die Verbindungsweise ihrer Elemente dieselbe ist. Auch muß beim Studium der Körper und ihrer Klassifikation nach Familien weit mehr das Gesammtverhalten berücksichtigt werden, als die Natur oder das quantitative Verhältniß der sie bildenden Elemente.

Die beiden in Frage stehenden Säuren, obschon sie durch ihre Eigenschaften einander nahe stehen, gleichen sich, so wie den meisten vegetabilischen Säuren nur dadurch, daß sie 3 Atome Sauerstoff enthalten. — Die wasserfreie Bernsteinsäure, welche von Felix d'Arcet dargestellt worden ist, enthält

		oder:
8 At. Kohlenstoff . . .	305,76	48,48
4 At. Wasserstoff . . .	24,96	3,96
3 At. Sauerstoff . . .	300,00	47,56
1 At. wasserfr. Bernsteinsäure	630,72	100,00

Die krystallisirte Bernsteinsäure, welche aus wässerigen Auflösungen dargestellt worden, enthält immer

		oder:
1 At. wasserfr. Bernsteinsäure	630,72	84,27
2 At. Wasser	112,48	15,13
	743,20	100,00
8 At. Kohlenstoff	305,76	41,1
6 At. Wasserstoff	37,50	5,0
4 At. Sauerstoff	400,00	53,9
	743,26	100,0

[illegible]. Die Bernsteinsäure existirt, obschon in geringer Menge, in den Harzen der Coniferen. In größerer Menge findet man sie im Bernstein, nach welchem sie benannt wurde. Man scheidet die Bernsteinsäure durch trockne Destillation heraus, und da sie sich leicht sublimirt, wenn man den Bernstein bei der Firnißbereitung in der Absicht röstet, um ihn in Alkohol und fetten Oelen auflösbar zu machen, so kann man diese Operation vortheilhaft benützen, und sie als Nebenprodukt hierbei gewinnen.

Gewöhnlich wendet man zur Bereitung der Bernsteinsäure kleine Bernsteinfragmente an, welche zu Schmucksachen nicht mehr bearbeitet werden können. Man destillirt sie in einer mit Vorstoß und tubulirter Vorlage versehenen Glasretorte. Das Harz schmelzt und giebt anfangs ein gelbliches, viel Essigsäure haltendes Wasser, dann ein brenzliches Oel und Bernsteinsäure, von welcher ein Theil an den Gefäßwänden krystallisirt, während der andere sich in der Flüssigkeit auflöst. Die Masse bläht sich während der Destillation stark auf, später aber tritt ein Moment ein, wo sie plötzlich wieder zusammensinkt.

Man unterbricht die Operation, wenn keine Bernsteinsäure mehr übergeht, sondern bloß ein dickes braungefärbtes Oel, welches die erhaltenen Produkte nur verunreinigt. Diesem würde endlich wieder ein dünnflüssigeres Oel folgen. Gegen das Ende der Destillation erscheint eine gelbe wachsartige Substanz, welche sich bei der Destillation aller andern Harze und ähnlicher Stoffe erzeugt, bisher aber noch nicht näher untersucht worden ist.

Will man größere Mengen von Bernstein auf einmal behandeln, so muß der Apparat abgeändert werden, und besteht dann aus einem Kupferzylinder, welcher im Sandbad erhitzt wird. Ein aufgesetzter kupferner Helm leitet dann die Produkte in einen Glasballon.

Man erhält aus 16 Unzen Bernstein eine halbe Unze Bernsteinsäure, drei Unzen Oel und zehen und eine halbe Unze geröstetes Bernsteinharz, das sich zur Firnißbereitung eignet.

Will man bloß Bernsteinsäure bereiten, so wendet man ein einfacheres Verfahren an; man röstet nämlich über ge-

indem Feuer den Bernstein eine Stunde lang, zerstößt ihn dann zu einem gröblichen Pulver, übergießt dieses mit Schwefelsäure und destillirt nachher das Gemenge.

Röstet man in einer Schüssel sechs und dreißig Unzen Bernstein, übergießt sie mit drei Unzen Schwefelsäure, die man zuvor mit drei Unzen Wasser verdünnt hat, und destillirt man nun die Masse im Sandbad, so erhält man zwei Unzen krystallisirte Bernsteinsäure, welche mit etwas flüchtigem Oel gemengt ist.

Man versieht den Recipienten mit einem gekrümmten Rohr, welches man in Wasser taucht, um den sich entbindenden schwefeligsauren Gas einen Ausgang zu verschaffen. Das Harz ist aber bei dieser Operation verloren.

Man kann die Bernsteinsäure reinigen, indem man sie in der doppelten Menge Salpetersäure auflöst und die Flüssigkeit dann in einer Retorte zur Trockne abdampft. Man wäscht dann den Rückstand mit etwas eiskaltem Wasser, um die noch rückständige Salpetersäure, welche sich in der Hitze noch nicht verflüchtigt hat, fortzuschaffen; es bleibt dann reine Bernsteinsäure zurück, die man in Wasser auflöst und umkrystallisirt.

Obschon das hier beschriebene Verfahren zuweilen angewendet wird, so zieht man doch das Folgende vor, wenn man die rohe Bernsteinsäure in größern Massen zu reinigen hat. Man behandelt dann die Krystalle sowohl als den flüssigen Theil besonders.

Zur ölig-wäßrigen Flüssigkeit giebt man kohlensaures Ammoniak; es entbindet sich dann Kohlensäure und man erhält bernsteinsaures Ammoniak. Da das Oel sich nur schwierig mit der kohlensauren Ammoniakauflösung mischt, so sind immer einige Stunden nöthig, bis die in Auflösung vorhandene Säure mit dem Ammoniak sich verbindet. Man dampft nun die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ab, wobei sich viel Oel entbindet. Beim Erkalten bilden sich Krystalle von saurem bernsteinsaurem Ammoniak. Man läßt sie abtropfen, löst sie wieder auf und kocht die Auflösung mit thierischer Kohle. Hierauf neutralisirt man die sauer gewordene Flüssigkeit mittelst etwas Ammoniak, gießt dann essigsaures Blei

hinzu, und behandelt den erhaltenen Niederschlag von bernsteinsaurem Blei mit Schwefelwasserstoff. Es bildet sich Schwefelblei und die Bernsteinsäure wird frei; man filtrirt dann und dampft das Filtrat ab, um die Säure krystallisiren zu lassen.

Die sublimirte Säure, welche sich an den Wänden des Apparats abgesetzt hat, löst man in Wasser auf, jagt einen Strom Chlor durch die Auflösung, und läßt diese nun wiederholt krystallisiren. Man kann sie auch durch Ammoniak sättigen, dann durch ein Bleisalz zersetzen, und das bernsteinsaure Blei wieder mit Schwefelwasserstoff behandeln.

3045. Die auf nassem Wege durch Krystallisation also erhaltene Bernsteinsäure ist die wasserhaltige Säure, deren Mischung bereits oben angegeben worden. Wird dieselbe einer gelinden Hitze ausgesetzt, so schmilzt sie bei 120° und sublimirt bei 230°. Erhitzt man noch stärker, so kocht sie regelmäßig bei 250°. Sammelt man die sublimirte Säure, so findet man, daß sie Wasser in veränderlichem Verhältniß verloren hat, und geschieht die Erhitzung vorsichtig in einer Retorte, so erhält man viel Wasser, ehe noch das Kochen beginnt.

Diese Beobachtungen, die man H. Felix d'Arcet verdankt, ließen auf die Existenz einer wasserfreien Bernsteinsäure schließen. Er stellte auch dieselbe dar, indem er die gewöhnliche Säure längere Zeit einer Hitze von 180° aussetzte, und sie nachher destillirte. Das Produkt, welches dann noch dreimal mit trockner Phosphorsäure destillirt wurde, die durch Verbrennen des Phosphors in trockner Luft bereitet worden, war nun wasserfreie Säure.

Die wasserhaltige Bernsteinsäure krystallisirt in kleinen rechtwinkeligen Säulen, die kurz und ziemlich fest, farblos und durchscheinend sind. Ihr spezifisches Gewicht ist 1,55; sie schmeckt schwach sauer und läßt sich leicht von der Benzoesäure unterscheiden. Ein Theil Säure erfordert mindestens drei Theile kochendes und 5 Th. kaltes Wasser zur Auflösung. In kaltem Alkohol ist sie wenig, im heißen aber viel mehr auflöslich. Terpentinöl löst kaum merkbare Spuren davon auf; wodurch sie leicht und sicher von der Benzoe-

indem Feuer den Bernstein eine Stunde lang, zerstößt ihn man zu einem gröblichen Pulver, übergießt dieses mit Schwefelsäure und destillirt nachher das Gemenge.

Röstet man in einer Schüssel sechs und dreißig Unzen Bernstein, übergießt sie mit drei Unzen Schwefelsäure, die man zuvor mit drei Unzen Wasser verdünnt hat, und destillirt man nun die Masse im Sandbad, so erhält man zwei Unzen krystallisirte Bernsteinsäure, welche mit etwas flüchtigem Oel gemengt ist.

Man versieht den Recipienten mit einem gekrümmten Rohr, welches man in Wasser taucht, um den sich entbindenden schwefeligsauren Gas einen Ausgang zu verschaffen. Das Harz ist aber bei dieser Operation verloren.

Man kann die Bernsteinsäure reinigen, indem man sie in der doppelten Menge Salpetersäure auflöst und die Flüssigkeit dann in einer Retorte zur Trockne abdampft. Man wäscht dann den Rückstand mit etwas eiskaltem Wasser, um die noch rückständige Salpetersäure, welche sich in der Hitze noch nicht verflüchtigt hat, fortzuschaffen; es bleibt dann reine Bernsteinsäure zurück, die man in Wasser auflöst und umkrystallisirt.

Obschon das hier beschriebene Verfahren zuweilen angewendet wird, so zieht man doch das Folgende vor, wenn man die rohe Bernsteinsäure in größern Massen zu reinigen hat. Man behandelt dann die Krystalle sowohl als den flüssigen Theil besonders.

Zur ölig-wäßrigen Flüssigkeit giebt man kohlensaures Ammoniak; es entbindet sich dann Kohlensäure und man erhält bernsteinsaures Ammoniak. Da das Oel sich nur schwierig mit der kohlensauren Ammoniakauflösung mischt, so sind immer einige Stunden nöthig, bis die in Auflösung vorhandene Säure mit dem Ammoniak sich verbindet. Man dampft nun die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke ab, wobei sich viel Oel entbindet. Beim Erkalten bilden sich Krystalle von saurem bernsteinsaurem Ammoniak. Man läßt sie abtropfen, löst sie wieder auf und kocht die Auflösung mit thierischer Kohle. Hierauf neutralisirt man die sauer gewordene Flüssigkeit mittelst etwas Ammoniak, gießt dann essigsaures Blei

[illegible] enthalten muß; dann in Wass[illegible]
[illegible]wasserstoff.

[illegible] wurden bereits als Reagentien z[illegible]
[illegible]saure angegeben, und zwar indem [illegible]
[illegible] Niederschlag von besonderer Farbe bilde[illegible]
[illegible] darstellt, als das benzoesaure Eise[illegible]
[illegible] jetzt, daß die meisten pyrogenen Sä[illegible]
[illegible] besitzen, mit dem Eisenoxyd unlöslic[illegible]
[illegible] welche von dem bernsteinsauren Eisenox[illegible]
[illegible] sind.

[illegible] bernsteinsauren Salze bereitet ma[illegible]
[illegible] Basen oder ihre kohlensauren Verbindung[illegible]
[illegible] sättigt; die unlöslichen oder wenig lö[illegible]
[illegible] erhält man durch doppelte Wahlverwan[illegible]
[illegible] Succinate können auch dargestellt werden, [illegible]
[illegible] Metall der Basis in der Säure auflöst.

Bernsteinsaures Kali. Dieses Salz bec[illegible]
[illegible], zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und [illegible]
[illegible] erhitzen.

[illegible]steinsaures Natron. Das mit Natron [illegible]
[illegible] krystallisirt sehr leicht in efflorescirenden Bl[illegible]
[illegible] Krystalle sind prismatisch und zersetzen sich [illegible]
[illegible] Temperatur, ohne zu schmelzen. Ihr Geschm[illegible]
[illegible]

[illegible]steinsaurer Baryt, Strontian und Kal[illegible]
[illegible]succinat ist wenig auflöslich, und bildet sogle[illegible]
[illegible]schlag, wenn man bernsteinsaures Ammoniak [illegible]
[illegible] konzentrirte Auflösung eines Barytsalzes gieß[illegible]
[illegible] mit verdünnten Auflösungen zu thun, so entst[illegible]
[illegible]schlag erst nach einiger Zeit. Die Strontian- u[illegible]
[illegible] Kalksalze werden durch bernsteinsaures Amm[illegible]
[illegible]gefällt, wenn man sie etwas konzentrirt anwend[illegible]

[illegible]steinsaure Magnesia. Dieses Salz verw[illegible]
[illegible] auflöslich und krystallisirt schwierig.

[illegible]steinsaure Yttererde. Sie krystallisirt
[illegible] und ist wenig im Wasser löslich.

Bernsteinsaure Thonerde. Das neutrale Salz wenig auflöslich. Mit einem Säureüberschuß bildet es [illegible] auflösliche Krystalle.

5048. Bernsteinsaures Mangan. Es ist im [illegible] unlöslich, und löst sich bei einer Temperatur von 15° [illegible] Zehnfachen seines Gewichts Wasser auf.

Bernsteinsaures Eisen. Das bernsteinsaure Ei[sen]oxydul ist etwas auflöslich, und absorbirt den Sauerstoff [de]r Luft äusserst rasch.

Das bernsteinsaure Eisenoxyd ist bräunlich roth und [un]auflöslich. Man trennt das Eisen vom Mangan mittelst [de]r neutralen bernsteinsauren Alkalien auf dieselbe Weise, [ja] selbst noch besser als mit Hilfe der benzoesauren Salze. [Be]i Anwendung der Succinate erhält man einen minder reich[lic]hen Niederschlag, der leichter einzuäschern ist. Läßt man [in] der Flüssigkeit einen schwachen Säureüberschuß, so fällt [zw]ar das bernsteinsaure Eisen gleichfalls nieder, löst sich [ab]er während des Aussüßens wieder auf, wenn man die [Fl]üssigkeit nicht vor dem Filtriren kocht. Ist salpetersaures [N]atron in der Flüssigkeit vorhanden, so findet gar kein Nie[de]rschlag statt.

Bernsteinsaures Zinn. Dieses Salz ist auflös[l]ich und krystallisirt in großen durchsichtigen Tafeln.

Bernsteinsaures Zink. Es ist auflöslich und kry[st]allisirt in dünnen zarten Blättchen.

Bernsteinsaures Nickel, Kobalt und Cerium. Diese Salze sind sämmtlich nur wenig löslich.

Bersteinsaures Kupfer. Das Neutralsalz ist auf[l]öslich und verwandelt sich durch Digeriren, mit Kupferoxyd [i]n ein unlösliches basisches Salz. Beide Salze sind blaß[g]rün.

Bernsteinsaures Blei. Es ist leicht auflöslich im Wasser, löst sich auch in einem Säureüberschuß auf, und [k]rystallisirt aus dieser Auflösung in langen, schmalen Blätt[c]hen. Das neutrale Bleisuccinat fällt als wasserfreies Salz [n]ieder und besteht aus

1 At. Bernsteinsäure	630,7	oder	31,14
1 At. Bleioxyd	1394,5		68,86
	2025,2		100,00

Mit Ammoniak behandelt, verwandelt sich dieses in wasserfreies gänzlich unlösliches Drittel-Bleisuccinat

Bernsteinsaures Wismuth. Es ist im W auflöslich und wird durch die Alkalien nicht gefällt.

Bernsteinsaures Quecksilber. Das Oxyd ist im Wasser unlöslich; das Oxydsalz löst sich dagegen was auf.

Bernsteinsaures Silber. Es ist auflöslich krystallisirt in langen dünnen Nadeln.

Succinon.

3049. F. d'Arcet erhielt bei der Destillation des steinsauren Kalkes eine ölige Flüssigkeit, welche das Suc mit etwas zufällig beigemengtem Kohlenwasserstoff zu halten scheint.

Succinamid.

3050. Bringt man wasserfreie Benzoesäure mit nem Ammoniak zusammen, so erhitzt sie sich stark, und bindet viel Wasser. Es bildet ein Amid von sehr mer diger Mischung. Dasselbe ist schmelzbar, krystallisirt in N ben, und löst sich in Alkohol und Wasser. Es nimmt stallisationswasser auf, wenn es in dieser Flüssigkeit gelöst wird. Nach F. d'Arcet enthält es

8 At. Kohlenstoff	306,3	48,93
1 At. Stickstoff	88,5	14,13
5 At. Wasserstoff	31,2	4,98
2 At. Sauerstoff	200,0	31,96
wasserfreies Succinamid	626,0	100,00
8 At. Kohlenstoff	306,3	41,49
1 At. Stickstoff	88,5	11,98
7 At. Wasserstoff	43,7	5,91
3 At. Sauerstoff	300,0	40,63
wasserhaltiges Succinamid	738,5	100,00

Korksäure.

Synon. Lat. Acidum subericum. Franz. Acide ...rique.

...rugnatelli, Crell Ann. 1787, 1,145. Bouillon Lagrange Ann. de Chim. XXIII, 42 u. Schérer Journ. VI, 591. — ...dorff, Journ. d. Pharm. XVII, 2, 46. Chevreul Geh. Journ. f. Ch. u. Ph. V, 379. u. Schweigger J. XVI, 336. Brandes daf. XXXII, 393. und XXXIII, 83 und XXXVI, 263. Du... Poggend. Ann. XXIV, 581. Liebig XX, 41. Bussy, Journ. ...arm. VIII, 110 u. XIX, 425,

3051. Man erhält diese Säure, wenn man auf ge...ten oder in kleine Stücke zerschnittenen Kork, oder auch ... die Epidermis irgend einer Pflanze das sechsfache Ge... Salpetersäure von 30° B. einwirken läßt. Die Masse ... sich und löst sich allmählig auf, während sich ein ge...zenes Fett abscheidet, das auf der Flüssigkeit schwimmt.

Man trennt den größten Theil der überschüssigen Sal...tersäure von der gebildeten Korksäure, indem man die ...üssigkeit bei sehr gelindem Feuer unter beständigem Um...ühren abdampft. Sobald der Rückstand Extraktdicke erlangt ..., wird er mit dem sechs- bis achtfachen Gewichte Was... verdünnt, und noch eine Zeit lang erhitzt. Es scheidet ... nun, wie anfangs, aufs Neue ein ähnliches Fett, und eine ...ige Substanz ab, welche letztere sich am Boden der Flüs...keit ansammelt. Man läßt diese nun erkalten, filtrirt sie, ...mpft das Filtrat ab, und die Korksäure scheidet sich nun, ...ährend des Erkaltens ab, indem zugleich Krystalle von Sauerkleesäure sich bilden. Man kann hierauf die Korksäure ...urch Sublimation reinigen, oder auch, indem man sie in Ammoniak auflöst, dann durch eine Säure aus der filtrirten Auflösung fällt und mit kaltem Wasser auswäscht.

Gewöhnlich wird die Reinigung dieser Säure damit beendigt, daß man sie destillirt. Sie verflüchtigt sich gänzlich, wenn man die Operation mit einer schon weißen Säure vornimmt; nicht so verhält sich's, wenn diese gelb ist. In diesem Falle ist das Sublimat anfangs rosenfärbig und gegen das Ende der Destillation gelb.

Die Korksäure fällt aus heißen wässerigen Auflösu
beim Erkalten als ein weißes, schwach sauer schmeckende
das Lakmus nur wenig röthendes Pulver zu Boden. A
Luft ist sie unveränderlich, schmilzt bei 124° und verwa
sich dann beim Erkalten wieder in eine krystallinische M
Bei höher gesteigerter Hitze sublimirt sie in langen N
und hinterläßt in der Retorte einen unbedeutenden koh
Rückstand.

Die Auflöslichkeit der Korksäure nimmt in einem
würdigen Verhältniß zu; obschon sie in gewöhnlicher T
ratur im Wasser kaum löslich ist, so wächst doch von 7
ihr Löslichkeitsverhältniß ausserordentlich, wie aus folg
Zahlen zu ersehen ist.

Säure, aufgelöst in 100 Theilen Wasser.	
bei 9°	1,00
„ 12°	1,16
„ 60°	2,65
„ 84°	20,00
Kochende Auflösung	55,40

Ein Theil dieser Säure erfordert zur Auflösun
10° C nur 5,6 Theile absoluten Alkohol und 0,87 Th. k
den Alkohol; von Aether sind bei 4° 10 Theile und i
Siedhitze 6 Theile erforderlich. Kochendes Terpentin
ein dem seinigen gleiches Gewicht auf, und die Aufl
erstarrt dann beim Erkalten; bei 5° kann dieses Oe
5 Proz. von der Säure aufgelöst erhalten. Mit fetten
läßt sich die Korksäure zusammenschmelzen.

Die Resultate, welche verschiedene Chemiker bei U
suchung der Korksäure erhielten, sind verschieden, so d
scheint, ihre Bildung sey von Umständen begleitet, welch
jenigen ähnlich sind, die sich bei Bereitung der Kamphe
darbieten. Nach Bussy besteht diese Säure aus

C^{16}	—	612,1	61,99
H^{12}	—	75,0	7,59
O^{3}	—	300,0	30,42
wasserfreie Säure		1099,6	100,00

C^{16}	—	612,1	55,66
H^{14}	—	87,5	7,94
O^{4}	—	400,0	36,40
wasserhaltige Säure		1099,6	100,00

3052. Korksaure Salze oder Suberate. (Subé-[illegible]). Die auflöslichen korksauren Salze schmecken salzig, [illegible] Solutionen lassen bei Zusatz einer starken Säure, [illegible] sie nicht sehr verdünnt sind, Korksäure fallen. In der [illegible] zersetzt sich ein Theil ihrer Säure und verflüchtigt sich [illegible]weise; dieses Verhalten kömmt jedoch nur den Subera[illegible] der letzten Abtheilung zu, und man findet es nicht bei [illegible] korksauren Alkalien.

Korksaures Kali und Natron sind leicht [illegible]löslich, [illegible] aus der Luft Wasser an, schmelzen noch ehe sie sich [illegible]setzen, und zeigen auf Pflanzenfarben keine Reaktion. Die [illegible] des Ammoniaks, Baryts, Strontians, Kalks der Mag[illegible], Thonerde und des Manganoxyduls sind mehr oder [illegible] im Wasser auflöslich. Das korksaure Eisenoxydul [illegible] sich als ein weißer, das des Eisenoxyds als ein brau[illegible] Niederschlag dar. Das Zinn- und Zinksuberat bilden [illegible] Niederschläge.

Das korksaure Kobalt ist roth, das Kupfersalz grünlich [illegible], und das Uransalz gelblich; das weiße Quecksilberoxy[illegible] und Silberoxydsalz sind beide unlöslich. Das Silber[illegible] enthält:

Korksäure	987,1	40,4
Silberoxyd	1451,6	59,6
	2438,7	100,0

Das korksaure Blei enthält:

Korksäure	987,1	41,5
Bleioxyd	1394,5	58,5
	2381,6	100,0

Beide Salze sind wasserfrei.

Suberon.

3053. Durch Destillation des korksauren Kalkes erhielt [B]oussingault das Suberon, aber noch mit einem Koh[len]wasserstoff gemengt. Es ist ein ölartiger Körper.

Flechtensäure.

Synon. Lat. Acidum lichenicum. Franz. Acide lichénique.

Pfaff, Schweiggers neues Journ. XVII, 476.

3054. Die Flechtensäure wurde 1826 von Pfaff entdeckt in der isländischen Flechte (Moos). Man digerirt dieselbe mit Wasser, und giebt diesem 2 Quint kohlensaures Kali auf 1 Pfund Flechte zu. Die erhaltene Auflösung wird fast vollständig mit Essig neutralisirt, dann filtrirt, und mit essigsaurem Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag enthält eine Verbindung von Kalk und Bleioxyd mit Flechtensäure und andern Pflanzensubstanzen. Man filtrirt dann die Flüssigkeit wieder und läßt sie ruhig stehen. Nach einiger Zeit setzt sie eine andere minder zusammengesetzte Verbindung ab, welche nur aus Flechtensäure und Bleioxyd besteht. Man zersetzt diese durch Schwefelwasserstoff und erhält nun die Flechtensäure. Wird der erste Niederschlag gleichfalls mit Schwefelwasserstoff behandelt, so liefert er sauren flechtensauren Kalk, der durch Abdampfen zur Krystallisation gebracht werden kann. Um die Flechtensäure daraus abzuscheiden, dürfte man denselben nur mit einer entsprechenden Menge Oxalsäure versetzen. Auch kann man dieses Salz durch kohlensaures Kali in neutrales flechtensaures Kali verwandeln; dieses läßt sich wiederum durch doppelte Wahlverwandtschaft in flechtensaures Blei umwandeln, welches dann durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Die Flechtensäure ist im Wasser und Alkohol auflöslich, und krystallisirt in prismatischen Nadeln. Erhitzt verflüchtigt sie sich, ohne zu schmelzen oder eine Zersetzung zu erleiden. Ihre Dämpfe haben einen eigenthümlichen aromatischen Geruch.

Flechtensaure Salze oder Lichenate (Lichénates). Diese Salze sind gewöhnlich minder auflöslich als die schwammsauren Salze. 100 Th. Flechtensäure sättigen ein Quantum Oxyd, welches 16,95 Th. Sauerstoff enthält, was auf eine sehr einfach zusammengesetzte Säure hindeutet, die einer nähern Untersuchung werth ist.

Das flechtensaure Kali krystallisirt in rechtwinklichen Säulen, zuweilen aber auch in feinen Nadeln und zarten Blättchen. An der Luft ist es unveränderlich. Auch das Natron- und Ammoniaksalz liefern luftbeständige Krystalle.

Der flechtensaure Baryt und Strontian sind im Wasser fast unauflöslich; ebenso besitzt das neutrale Kalksalz sehr wenig Löslichkeit und liefert einen nadelförmig krystallinischen Niederschlag.

Das flechtensaure Eisenoxyd hat Aehnlichkeit mit dem bernsteinsauren Salze; das Zinkoxyd- und Manganoxydulsalz sind im Wasser unlöslich. Die flechtensauren Salzauflösungen werden durch Magnesia-, Thonerde-, Beryllerde-, Kobalt-, Nickel-, Uran-, Kupfer-, Gold- und Platinsalze nicht gefällt.

Schwammsäure.

Synon. Lat. Acidum boleticum. Franz. Acide bolétique.

3055. Diese Säure, welche mit der Flechtensäure fast identisch zu seyn scheint, wurde von Braconnot 1814 im Boletus pseudo-igniarius entdeckt, wo sie mit Kali verbunden vorkommt. Man scheidet sie daraus auf folgende Weise: nachdem man den Saft ausgepreßt hat, wird er bis zur Syrupsdicke abgedampft; man setzt nun Alkohol zu, welcher eine weiße Substanz daraus fällt, die man mit Weingeist auswäscht. Es wird dieselbe hierauf wieder in Wasser aufgelöst und die Auflösung durch salpetersaures Blei gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und liefert nun drei Säuren, nämlich Schwammsäure, Phosphorsäure und Pilzsäure (§. 3143.). Raucht man die Flüssigkeit ab, und läßt sie krystallisiren, so erhält man die Schwammsäure in vierseitigen Säulen, während die beiden übrigen Säuren in der Mutterlauge aufgelöst bleiben. Diese Schwammsäure ist jedoch noch nicht ganz rein; man löst sie deshalb wiederum in Alkohol auf und läßt sie daraus krystallisiren.

Sie schmeckt sauer, ähnlich dem Weinstein; die Krystalle sind luftbeständig und lösen sich in der 180fachen Menge

Wassers von 20° und in dem 45fachen Gewichte Alkohols auf. Zwischen den Zähnen knirschen sie. Die Säure ist übrigens flüchtig und giebt einen Sublimat, welcher sich in Form eines feinen Pulvers oder in vierseitigen Nadeln darstellt.

Die freie Schwammsäure zersetzt eine Anzahl Mineralsalze, wie z. B. die Eisenoxydsalze, deren Basis sie gänzlich niederschlägt; auch das salpetersaure Silber gehört hierher, wovon der erzeugte Niederschlag sich aber in einem Ueberschuß von Säure wieder auflöst.

Obschon die Schwammsäure große Aehnlichkeit mit der Flechtensäure hat, so kann sie doch nicht mit derselben verwechselt werden, weil die Mangan- und Eisenoxydulsalze der Säuren sehr wesentlich von einander sich unterscheiden.

Schwammsaure Salze oder Boletate (Boletates). Die Schwammsäure bildet mit dem Kali ein im Wasser sehr lösliches Salz, welches schwierig krystallisirt und vom Alkohol nicht aufgelöst wird; mit Baryterde liefert sie ein sauer schmeckendes krystallisirbares Salz, welches sowohl im Wasser als in der Salpetersäure wenig auflöslich ist; das Kalksalz krystallisirt in vierseitigen Säulen und löst sich nur in dem 100fachen Gewichte Wassers auf.

Die schwammsaure Thonerde, so wie das Manganoxydul- und Eisenoxydulboletat sind im Wasser auflöslich; dagegen ist das schwammsaure Eisenoxyd im Wasser gänzlich unlöslich. Das Kupfersalz ist wenig löslich das Blei- und Silbersalz aber ganz unauflöslich.

Die auflöslichen Boletate könnten zur Scheidung der beiden Eisenoxyde oder auch wohl des Eisenoxyds von Manganoxyd dienen, gerade so wie die bernsteinsauren und benzoesauren Salze.

Kamphersäure.

Synon. Lat. Acidum camphoricum. Franz. Acide camphorique.

Brandes, Schweigger neues Journal VIII, 269. Liebig, Poggend. Ann. XX, 41. Dumas Poggend. Ann. XXIV, 581.

1056. Man bereitet diese Säure, indem man den Kampher mit dem zehenfachen Gewichte Salpetersäure von 28 bis 30° Baumé, in einer mit Vorlage versehenen Retorte behandelt. Die Destillationsprodukte werden wiederholt in die Retorte zurückgegeben, bis die Salpetersäure endlich sich nicht mehr in Stickstoffoxyd verwandelt. Die Kamphersäure krystallisirt dann beim Erkalten der Flüssigkeit. Man wäscht sie mit etwas kaltem Wasser aus und krystallisirt sie dann mehrere Male um, indem man sie in kochendem Wasser auflöst.

Nach Liebig entbindet sich nur Stickstoffoxyd, während der Einwirkung der Salpetersäure auf den Kampher, aber keine Kohlensäure. Man kann aus diesem Verhalten schließen, daß der Kampher nur oxydirt wird, wenn er in Kamphersäure sich verwandelt.

Ehe der Kampher sich vollständig in Kamphersäure umwandelt, bilden sich Produkte, welche zwischen beiden Substanzen stehen, und die man als kamphersaure Salze betrachten kann, ganz analog den salzähnlichen Oxyden der Metalle.

Läßt man kalte Salpetersäure auf den Kampher wirken, so erzeugt sich ein Oel, welches zunächst als eine Verbindung beider Körper mit einander angesehen werden kann. Die Kamphersäure enthält:

20 At. Kohlenstoff	764,32	oder	56,03
16 At. Wasserstoff	99,84		7,32
5 At. Sauerstoff	500,00		36,65
Kamphersäure	1364,16		100,00

Diese Säure krystallisirt in kleinen Nadeln, oder selbst in größern Säulen. Sie schmeckt anfangs schwach sauer und hintennach bitter. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie geruchlos, wird sie aber gelinde erwärmt, so entwickelt sie saure, stechende Dämpfe. Bei 37,5° schon zeigen sich diese Dämpfe, und bei 63° schmilzt sie; noch stärker erhitzt, sublimirt sie anfangs unverändert und destillirt nachher über, indem sie zum Theil zersetzt wird. Durch Salpetersäure erleidet sie keine weitere Veränderung. 100 Theile Wasser lösen davon auf:

1,13 Th.	— — — —	bei 12,5°
1,46	— — — — — — —	25
1,63	— — — — — — —	37,5
2,46	— — — — — — —	50
5,29	— — — — — — —	82,5
10,13	— — — — — — —	90
12,00	— — — — — — —	96

Der Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur reichlich sein eigenes Gewicht, etwas mehr aber noch in der Wärme, davon auf. Der Schwefeläther löst zwei Drittel seines Gewichtes bei 9° auf. Endlich ist diese Säure auch in erwärmtem Terpentinöl löslich.

3053. **Kamphersaure Salze** oder **Kamphorate** (Camphorates). Die neutralen Kamphorate enthalten fünfmal mehr Sauerstoff in der Säure, als in der Basis. Die auflöslichen Salze haben fast alle einen schwach bittern aromatischen Geschmack. Die starken Säuren wirken zersetzend auf die Kamphorate und machen die Kamphersäure frei. Erhitzt man sie in verschlossenen Gefäßen, so liefern sie Wasser, brenzliches Oel und Kohle bleibt als Rückstand in der Retorte. Das Oel verdiente näher untersucht zu werden, denn aus der Natur der Säure lassen sich die Erscheinungen nicht voraus bestimmen, welche seine Bildung begleiten. Werden die Kamphorate an der Luft erhitzt, so brennen sie mit blauer oder zuweilen röthlicher Flamme.

Das **kamphersaure Kali**, **Natron** und **Ammoniak** sind sehr leicht löslich, zerfließen an der Luft und krystallisiren nur schwierig. Im Alkohol sind sie auflöslich. Die Baryt-, Strontian-, Kalk-, Magnesia- und Manganoxydulsalze lösen sich im Wasser auf. Ist nicht aller Kampher gesäuert worden, so hält die Kamphersäure noch etwas davon zurück und bildet minder auflösliche Salze.

Das **kamphersaure Eisenoxyd**, **Zinn**, **Zink**, **Uran**, **Kupfer**, **Blei**, **Silber** und **Quecksilberoxydul** sind entweder gänzlich unauflöslich, oder doch nur wenig löslich.

Kamphersaures Kali. Es krystallisirt aus einer syrupdicken Auflösung in kleinen zarten Nadeln. Bei mäßiger

Erwärmung zerfließen sie in ihrem Krystallwasser und trocknen aus.

Kamphersaurer Kalk. Dieses Salz bildet große schiefe vierseitige Prismen, welche das fünffache Gewicht kaltes und viel weniger kochendes Wasser zu ihrer Auflösung erfordern. Sie enthalten:

1 At. Kamphersäure	1364,16	52,07
1 At. Kalk	356,03	13,58
16 At. Wasser	899,84	34,35
	2620,03	100,00

Kamphersaures Kupfer. Es erscheint dieses Salz als ein grüner Niederschlag, welcher bei langsamer Erhitzung anfangsblau wird, dann sich grün färbt und zuletzt schwarz wird und eine Zersetzung erleidet.

Kapitel V.

Fettsäuren (Acides gras.)

3058. Die Fettsäuren unterscheiden sich wesentlich von den bereits beschriebenen organischen Säuren schon durch ihre physikalischen Eigenschaften. Sind sie starr, so haben sie das Ansehen eines Fettes oder Wachses; sehr häufig besitzen sie krystallinische Beschaffenheit, sind sie aber liquid, so gleichen sie den fetten Oelen, ohne klebrig zu seyn. Auf Papier geben sie, gleich allen Fettsubstanzen, Flecken. Diejenigen dieser Säuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur starr sind, schmelzen im Allgemeinen schon unter 100°, und haben nie nöthig, zu dem Ende über 130° erhitzt zu werden. Diejenigen Säuren, welche gewöhnlich liquid sind, haben zum Gefrieren mehr oder minder beträchtliche Kältegrade nöthig. Alle diese Säuren können verflüchtigt werden, wenigstens im luftleeren Raum oder in einem Gasstrom, und destilliren dann immer zum Theil über. Alle Fettsäuren sind im reinen Zustande farblos; sie sind spezifisch leichter als das Wasser, und lösen sich leicht in Alkohol und Aether, so wie in Fetten und ätherischen Oelen auf.

Die Fettsäuren enthalten viel mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als nöthig ist, um mit dem darin enthaltenen Sauerstoff Kohlensäure und Wasser zu bilden. Sie entzünden sich leicht und brennen an der Luft mit rußender Flamme. An der Luft verändern sie sich in gewöhnlicher Temperatur nicht, oder nur sehr langsam. Durch Chlor werden sie zersetzt; noch hat man aber die hieraus hervorgehenden Produkte nicht untersucht. Die meisten Säuren wirken nicht auf die Fettsäuren ein. In der Hitze werden sie jedoch durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt, wobei Wasser,

Kohlensäure und schweflige Säure oder Stickstoffoxyd erzeugt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man Schwefelsäure und Salpetersäure mit vielen Fettsäuren in Berührung bringen, ohne daß diese Letzteren eine Veränderung erlitten; es findet nur eine einfache Auflösung statt, welche aber dem Anscheine nach als eine Verbindung zwischen diesen Säuren und der Schwefelsäure sich darstellt.

Alle Fettsäuren röthen das Lackmus, wenigstens wenn sie erhitzt werden. Sie besitzen stets eine große stöchiometrische Zahl, haben aber nur ziemlich schwachsaure Eigenschaften. Nichts desto weniger können sie doch in der Hitze die kohlensauren Salze vollständig zersetzen und die neutralen borsauren Salze in saure borsaure Verbindungen umwandeln. Als Chevreul versuchte, einige derselben durch fortgesetzte Berührung mit einer kochenden Auflösung eines kohlensauren Alkalis zu sättigen, beobachtete er, daß durch dieses Mittel die Fettsäuren nicht vollkommen neutralisirt werden, indem ein Theil davon in Form einer Emulsion in die Auflösung überging. Die flüchtigen Fettsäuren liefern in dieser Hinsicht verschiedene Resultate; gewöhnlich werden die kohlensauren Alkalien dadurch zersetzt.

Die meisten Fettsäuren finden sich nicht im freien Zustande in der Natur und werden gewöhnlich erst aus neutralen Fetten gewonnen, welche Verbindungen dieser Säuren mit organischen Basen zu seyn scheinen. Die Säuren, welche diese neutralen Fettkörper liefern, lassen sich daraus unter verschiedenen Umständen abscheiden, wovon später die Rede seyn wird, wie z. B. durch die Einwirkung kräftiger Mineralbasen, bei Anwesenheit des Wassers. Es bilden sich dann Verbindungen, welche als wahre Salze zu betrachten sind, indem sie aus der Vereinigung dieser Mineralbasen mit den Fettsäuren hervorgehen, während die organische Basis frei wird. Auf diese Weise erzeugt man mit Kali und Natron die Seifen, welche in der Hauswirthschaft und technisch angewendet werden, und die als Salze oder Verbindungen aus diesen Basen und Fettsäuren betrachtet werden können. Die Chemiker haben später Seifen überhaupt alle diejenigen Salze genannt, welche durch diese Säuren gebildet werden.

Die Operation, durch welche man aus den neutralen Fetten und Mineralbasen diese Verbindungen erzeugt, heißt Verseifung.

3059. Die Fettsäuren lassen sich in zwei verschiedene Klassen bringen. Die eine begreift diejenigen in sich, welche im Wasser gänzlich unlöslich sind und im luftleeren Raume nicht destillirt werden können; es sind dieß die eigentlichen fixen Fettsäuren; die andere Klasse schließt diejenigen Säuren in sich, welche sich im Wasser in größerer oder geringererer Menge auflösen und selbst bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden können; es sind die flüchtigen Fettsäuren. Diese verdampfen schon bei gewöhnlicher Temperatur und destilliren, wenn man sie mit einer großen Menge Wassers erhitzt, während die erste Klasse beide Eigenschaften entbehrt. Die Ricinsäure macht hievon jedoch eine Ausnahme.

Unter den eigentlichen Fettsäuren sind drei, welche eine besondere Erwähnung verdienen, weil sie den größten Theil aller Fette und Oele bilden: es ist dieß die Stearin-Margarin- und Oleinsäure. Das Ricinusöl liefert drei andere Säuren. In dem Lichen roccella und der Roßkastanie finden sich ebenfalls besondere Säuren, welche den vorigen zur Seite zu stellen sind. Endlich liefern nach Boudet diejenigen Fettsubstanzen, welche Stearin-, Magarin-, Oleinsäure geben, nachdem sie durch salpetrige Säure eine Veränderung erlitten haben, eine neue Säure nämlich die Elaïdinsäure; das auf gleiche Weise veränderte Ricinusöl bildet besondere Seifen, aus welchen die Palminsäure ausgeschieden wurde.

Man kennt neun flüchtige Fettsäuren, und wahrscheinlich giebt es deren noch mehr. Es sind dieß die Säuren, welche den Fetten die eigenthümlichen Gerüche ertheilen, die beim Ranzigwerden derselben bemerkbar werden; in diesem Falle nämlich wird ein Antheil der Fettsäure frei.

Die fixen Fettsäuren haben keinen Geruch, und die Flecken, welche sie erzeugen, sind beständige. Nur die Salze, welche sie mit Kali, Natron und Ammoniak bilden, sind im Wasser auflöslich; auch zersetzt das kalte Wasser ihre Neu-

lze mit alkalischer Basis. Man verhindert diese Wir-
, wenn man das Wasser mit etwas Alkali versetzt.
Alkohol löst diese neutralen Salze unverändert auf, und
ider Schwefeläther kann ihnen einen Theil ihrer Säure
hen. Die flüchtigen Fettsäuren haben alle Geruch.
Flecken, welche sie auf dem Papier machen, verschwin-
in offener Luft nach und nach. Auf der Zunge lassen
im Kosten einen weissen Fleck zurück. Fast alle diese
en sind in gewöhnlicher Temperatur flüssig, während
den ersteren nur zwei sind, welchen diese Eigenschaft
mt. Sie bilden eine weit größere Anzahl löslicher
:, als die fixen Fettsäuren.

Die flüchtigen Fettsäuren nähern sich schon der Benzoe-
ziemlich, indem wir sie in diesem Kapitel an die Spitze
n, wollen wir hierdurch die nahen Beziehungen andeu-
welche zwischen ihnen und den im vorigen Kapitel zu-
aufgeführten Säuren existiren. Die Salze der Fettsäu-
ind sanft und weich anzufühlen, besonders die der fixen
äuren, und zersetzen sich leicht. Werden sie aus ihren
indungen mit Basen geschieden, so sind sie stets wasser-
g; ihr Wassergehalt ist aber von der Art, daß dessen
erstoff demjenigen gleichkommt, welcher in der zur Bil-
eines Neutralsalzes erforderlichen Oxydmenge enthal-
ist.

3060. Es folgen hier diese verschiedenen Säuren:

Flüchtige Säuren:

Buttersäure,	Bocksäure,
Ziegensäure,	Delphinsäure,
Kuhsäure,	Fettsäure,
Sabadillsäure,	Baldriansäure,
Crotonsäure.	

Fixe Fettsäuren:

Talgsäure,	Ricinus-Talgsäure,
Margarinsäure,	Ricinussäure,
Oelsäure,	Ricinus-Oelsäure,
Elaïdinsäure	Palminsäure,

Roccellsäure,	Aesculinsäure.

Buttersäure.

Synonym. Butyrinsäure. Lat. Acidum butyricum. Franz. Acide butyrique.

Chevreul, Recherches sur les corps gras, S. 115.

3061. Die Buttersäure findet man in Begleitung der Ziegen- und Kuhsäure in dem Verseifungsprodukt der Butter. Ausser der Fettsubstanz, welche diese flüchtige Säure liefert, und welche man Butyrin genannt hat, existirt in der Butter noch eine große Menge eines anderen Fettes, welches nur fixe Fettsäuren giebt. Die gewöhnliche Butter enthält auch eine gewisse Menge Käsesubstanz, welche nicht zur Klasse der fetten Körper zu rechnen ist. Um die Butter zu reinigen, erhält man sie einige Zeit lang in einer Temperatur, welche 60° nicht übersteigen darf; die fremdartigen Stoffe setzen sich nun am Boden des Gefässes ab. Man dekantirt das Fett, indem man es in ein anderes Gefäß gießt, welches warmes Wasser von 40° enthält, mit welchem man es eine Zeit lang umrührt. Man läßt hierauf die gereinigte Butter auf der Oberfläche des Wassers erstarren.

Will man das Butyrin von einem großen Theil der andern Fettarten befreien, so muß man die Butter eine Zeit lang zwischen 16 und 19° zu erhalten suchen. Der minder leicht schmelzbare Antheil erstarrt dann nach und nach und man kann das noch flüssige Fett abgießen, in welchem das Butyrin enthalten ist. Vom letztern sondert man noch etwas Butter, wenn man es ungefähr bei 19° mit einem gleichen wasserfreien Alkohol eine Zeit lang in Berührung läßt und umrührt. Das Butyrin wird größtentheils von diesem aufgenommen und zwar immer noch mit etwas gewöhnlichem Butter. Im Rückstand bleibt dann noch ein wenig Butyrin, was sich nach diesem Verfahren durchaus nicht gänzlich vermeiden läßt.

3062. Man verseift nun das mehr oder minder gereinigte Butyrin, um sich die Buttersäure, Ziegen- und Kuhsäure zu verschaffen; zur Verseifung von 10 Theilen Buty-

sind 4 Th. Kalihydrat erforderlich und die Operation
dann leicht von Statten. Die erhaltene Seife wird
uf, nachdem man sie in einer großen Menge Wassers
elöst hat, durch Weinsteinsäure oder Phosphorsäure zer-
von welchen man einen Ueberschuß hinzugiebt. Man
rt dann, um die sich abscheidenden fixen Fettsäuren zu-
uhalten, wäscht diese aus und destillirt die filtrirte Flüs-
it, welche mit dem Waschwasser vereinigt wird. In
Destillationsprodukt finden sich nun die drei genannten
tigen Säuren vereinigt. Man sättigt diese Flüssigkeit
Baryt und dampft dann bei gelinder Wärme bis zur
kne ab.

Der Rückstand ist eine Gemenge von butter-, kuh-
ziegensauren Baryt; er dient zur Bereitung der drei
ren, welche sich darin mit Baryt gesättigt vorfinden.
ndelt man nun dieses Gemenge nach und nach mit
en Mengen Wassers, wie z. B. mit 277 Wasser auf
des Seifengemenges, so erhält man verschiedene Auf-
ngen: die erste Auflösung enthält das am meisten lösliche
ersaure Salz; die letzteren können blos das mindest lös-
Salz enthalten, nämlich den kuhsauren Baryt. Das-
ze Salz, welches eine mittlere Löslichkeit besitzt, findet
besonders in den Auflösungen, welche man erhält, nach-
fast alles buttersaure Salz weggeschafft worden ist. Die
l 277 giebt das Gewicht des Wassers an, welches 100
ile reiner buttersaurer Baryt zur Auflösung erfordern;
mit andern Worten 100 Th. Wasser können 36 butter-
ren, 8 ziegensauren und eine 0,5 kuhsauren Baryt auf-
n. Man läßt die verschiedenen Flüssigkeiten, die man
lten hat, krystallisiren und löst dann die Krystalle auf
liche Weise auf; auf diese Weise trennt man die ur-
nglich mit einander gemengten Salze immer mehr von
nder.

Berzelius räth die Trennung dieser drei Säuren auf
ende Weise zu bewerkstelligen. Man zersetzt ihre Ver-
dung mit Baryt, durch konzentrirte Phosphorsäure, de-
lirt hierauf die sich abscheidende ölige Flüssigkeit, und

… der Auflösung verbleibenden An…
… Den Aether destillirt man wieder
… der Luft verdunsten. Das Ge…
… mit einem gleichen Gewichte
… die Buttersäure fast rein auflöst.
… Rückstand ab und behandelt
…; dadurch löst sich nun hauptsäch=
… Die Kuhsäure bleibt zurück. Nach
… hat man wohl, die unreinen Säuren
… und die erhaltenen Salze krystalli…

… Baryt wird nun mit 63,36 Proz. kon…
… und mit eben so vielem Wasser ge…
… scheidende Buttersäure wird dekantirt
… allein destillirt; hierauf mengt man sie
… Gewichte Chlorcalcium und destillirt sie,
… Tage damit in Berührung gewesen, aufs

… säure kann auch vom Baryt durch Phosphor…
… werden, wenn man auf einem Theil des
… dieser Säure von 1,12 spez. Gew. giebt.
… darauf die Säure, indem man die Flüssigkeit
… Der größere Theil läßt sich schon durch
… gen trennen, nachdem man 0,12 Th. kon…
… säure zugegeben hat; es bleibt aber stets
… Säure aufgelöst, welche man als Baryt…
… nnen kann, wenn man die Flüssigkeit durch
… Derselbe Fall findet statt, wenn man
… zur Zersetzung des buttersauren Baryts an…

… Die Buttersäure ist eine klare farblose Flüssig…
… einem ätherischen Oele Aehnlichkeit hat. Sie
… bei 9° unter Null und kocht bei 100°. Durch
… leidet sie keine Veränderung, außer wenn sie
… in Berührung ist. Bei 10° wiegt sie 0,9675.
… und der ranzigen Butter ähnlich. Der Ge…
… und hintennach süßlich; zugleich erzeugt sie
… einen weißen Fleck. Auf dem Papier macht

te Fettflecken, die allmählig wieder verschwinden. Mit einem Wasser mischt sie sich in allen Verhältnissen, durch die Gegenwart einer verdünnten Säure aber vermindert sich ihre Löslichkeit bedeutend. Durch einen brennenden Körper wird sie sogleich entzündet. Die Buttersäure ist beinahe isomerisch mit der Korksäure und besteht nach Chevreul aus:

16 At. Kohlenstoff . . .	612,16	oder	62,33
11 At. Wasserstoff . . .	68,64		7,09
3 At. Sauerstoff . . .	300,00		30,58
1 At. wasserfreie Säure .	980,80		100,00.

Die wasserhaltige Säure dagegen besteht aus:

1 At. wasserfreier Säure . . .	980,80	oder	89,61
2 At. Wasser	112,50		18,39
	1093,30		100,00.

3094. Buttersaure Salze oder Butyrate (Butyrates). Der Sauerstoffgehalt der Säure in den neutralen buttersauren Salzen ist dreimal größer als der des Oxydes. Es giebt auch basische Salze, z. B. Drittel buttersaures Bleioxyd. Die trocknen buttersauren Salze sind gewöhnlich geruchlos; im feuchten Zustand riechen sie nach Butter; mit einer Säure in Berührung gebracht, entwickeln sie einen der Buttersäure ganz eigenthümlichen Geruch. In der Hitze zersetzen sie sich, und liefern Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und ein nicht saures Oel von aromatischem Geruch, welches wahrscheinlich irgend ein Kohlenwasserstoff oder Butyron ist. Als Rückstand bleibt eine kohlige Substanz. Die neutralen buttersauren Salze sind auflöslich; viele derselben verlieren einen Theil ihrer Säure schon durch bloßes Abdampfen.

Buttersaures Kali. Es schmeckt süßlich und hintennach butterartig. Es ist zerfließlich; 100 Th. Wasser lösen bei 15° C. 125 Th. von diesem Salze auf. Die konzentrirte Auflösung kann noch viel Buttersäure auflösen, ohne einen Geruch anzunehmen, und ohne die Fähigkeit zu erlangen, das kohlensaure Kali zu zersetzen, wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Kapitel V.

Fettsäuren (Acides gras.)

3058. Die Fettsäuren unterscheiden sich wesentlich von den bereits beschriebenen organischen Säuren schon durch ihre physikalischen Eigenschaften. Sind sie starr, so haben sie das Ansehen eines Fettes oder Wachses; sehr häufig besitzen sie krystallinische Beschaffenheit, sind sie aber liquid, so gleichen sie den fetten Oelen, ohne klebrig zu seyn. Auf Papier geben sie, gleich allen Fettsubstanzen, Flecken. Diejenigen dieser Säuren, welche bei gewöhnlicher Temperatur starr sind, schmelzen im Allgemeinen schon unter 100°, und haben nie nöthig, zu dem Ende über 130° erhitzt zu werden. Diejenigen Säuren, welche gewöhnlich liquid sind, haben zum Gefrieren mehr oder minder beträchtliche Kältegrade nöthig. Alle diese Säuren können verflüchtigt werden, wenigstens im luftleeren Raum oder in einem Gasstrom, und destilliren dann immer zum Theil über. Alle Fettsäuren sind im reinen Zustande farblos; sie sind spezifisch leichter als das Wasser, und lösen sich leicht in Alkohol und Aether, so wie in Fetten und ätherischen Oelen auf.

Die Fettsäuren enthalten viel mehr Kohlenstoff und Wasserstoff als nöthig ist, um mit dem darin enthaltenen Sauerstoff Kohlensäure und Wasser zu bilden. Sie entzünden sich leicht und brennen an der Luft mit rußender Flamme. An der Luft verändern sie sich in gewöhnlicher Temperatur nicht, oder nur sehr langsam. Durch Chlor werden sie zersetzt; noch hat man aber die hieraus hervorgehenden Produkte nicht untersucht. Die meisten Säuren wirken nicht auf die Fettsäuren ein. In der Hitze werden sie jedoch durch Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzt, wobei Wasser,

kohlensäure und schweflichte Säure oder Stickstoffoxyd erzeugt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur kann man Schwefelsäure und Salpetersäure mit vielen Fettsäuren in Berührung bringen, ohne daß diese Letzteren eine Veränderung erleiden; es findet nur eine einfache Auflösung statt, welche aber dem Anscheine nach als eine Verbindung zwischen diesen Säuren und der Schwefelsäure sich darstellt.

Alle Fettsäuren röthen das Lackmus, wenigstens wenn sie erhitzt werden. Sie besitzen stets eine große stöchiometrische Zahl, haben aber nur ziemlich schwachsaure Eigenschaften. Nichts desto weniger können sie doch in der Hitze die kohlensauren Salze vollständig zersetzen und die neutralen borsauren Salze in saure borsaure Verbindungen umwandeln. Als Chevreul versuchte, einige derselben durch fortgesetzte Berührung mit einer kochenden Auflösung eines kohlensauren Kalis zu sättigen, beobachtete er, daß durch dieses Mittel die Fettsäuren nicht vollkommen neutralisirt werden, indem ein Theil davon in Form einer Emulsion in die Auflösung überging. Die flüchtigen Fettsäuren liefern in dieser Hinsicht verschiedene Resultate; gewöhnlich werden die kohlensauren Alkalien dadurch zersetzt.

Die meisten Fettsäuren finden sich nicht im freien Zustande in der Natur und werden gewöhnlich erst aus neutralen Fetten gewonnen, welche Verbindungen dieser Säuren mit organischen Basen zu seyn scheinen. Die Säuren, welche diese neutralen Fettkörper liefern, lassen sich daraus unter verschiedenen Umständen abscheiden, wovon später die Rede seyn wird, wie z. B. durch die Einwirkung kräftiger Mineralbasen, bei Anwesenheit des Wassers. Es bilden sich dann Verbindungen, welche als wahre Salze zu betrachten sind, indem sie aus der Vereinigung dieser Mineralbasen mit den Fettsäuren hervorgehen, während die organische Basis frei wird. Auf diese Weise erzeugt man mit Kali und Natron die Seifen, welche in der Hauswirthschaft und technisch angewendet werden, und die als Salze oder Verbindungen aus diesen Basen und Fettsäuren betrachtet werden können. Die Chemiker haben später Seifen überhaupt alle diejenigen Salze genannt, welche durch diese Säuren gebildet werden.

2 ...ration, durch welche man aus den neutralen Fett...
...basen diese Verbindungen erzeugt, heißt Be...

...Die Fettsäuren lassen sich in zwei verschiede...
...en. Die eine begreift diejenigen in sich, wel...
...änzlich unlöslich sind und im luftleeren Rau...
... werden können; es sind dieß die eigentlic...
... *säuren*; die andere Klasse schließt diejeni...
...ich, welche sich im Wasser in größerer ...
...r Menge auflösen und selbst bei gewöhnlic...
...estillirt werden können; es sind die *flüchtig*...
...*uren*. Diese verdampfen schon bei gewöhnlich...
und destilliren, wenn man sie mit einer groß...
...ers erhitzt, während die erste Klasse beide Eigen...
...ehrt. Die Ricinsäure macht hievon jedoch ein...
...ne.

...er den eigentlichen Fettsäuren sind drei, welche eine
... Erwähnung verdienen, weil sie den größten Theil
...te und Oele bilden: es ist dieß die *Stearin-*, *Mar-*
... und *Oleinsäure*. Das Ricinusöl liefert drei
...Säuren. In dem Lichen roccella und der Roßka-
...n sich ebenfalls besondere Säuren, welche den
... Seite zu stellen sind. Endlich liefern nach *Boudet*
diejenigen Fettsubstanzen, welche Stearin-, Magarin-, Olein-
säure geben, nachdem sie durch salpetrige Säure eine Veränderung erlitten haben, eine neue Säure nämlich die *Elaidinsäure*; das auf gleiche Weise veränderte Ricinusöl bildet besondere Seifen, aus welchen die *Palminsäure* ausgeschieden wurde.

Man kennt neun flüchtige Fettsäuren, und wahrscheinlich giebt es deren noch mehr. Es sind dieß die Säuren, welche den Fetten die eigenthümlichen Gerüche ertheilen, die beim Ranzigwerden derselben bemerkbar werden; in diesem Falle nämlich wird ein Antheil der Fettsäure frei.

Die fixen Fettsäuren haben keinen Geruch, und die Flecken, welche sie erzeugen, sind beständige. Nur die Salze, welche sie mit Kali, Natron und Ammoniak bilden, sind im Wasser auflöslich; auch zersetzt das kalte Wasser ihre Neu-

dieser Temperatur 0,910. Sie destillirt unverändert in einer 100° noch übersteigenden Temperatur. Wasser von 20° löst kaum $\frac{1}{1000}$ seines Gewichtes davon auf; der Alkohol dagegen löst sie in allen Verhältnissen auf. Sie hat einen Bockgeruch und riecht zugleich nach Schweiß.

Nach Chevreul enthält sie:

39 At. Kohlenstoff . . .	1357,9	oder 74,11	100
29 At. Wasserstoff . .	181,2	9,74	
3 At. Sauerstoff . . .	300,0	16,15	
1 At. wasserfr. Kuhsäure	1839,1	94,21	100
2 At. Wasser	112,5	5,79	
1 At. wasserhalt. Säure	1951,6		

Kuhsaure Salze oder Caprate (Caprates). Der Sauerstoffgehalt der Säure beträgt das Dreifache der Sauerstoffmenge, welche in dem zu ihrer Sättigung erforderlichen Oxydquantum enthalten ist. Die feuchten Caprate riechen und schmecken nach ihrer Säure. In der Hitze zersetzen sie sich, unter Verbreitung eines aromatischen, aber zugleich bockähnlichen Geruches, der von einem besondern brenzlichen Oel herrührt.

Kuhsaurer Baryt. Er erfordert zu seiner Auflösung das 200fache Gewicht Wasser von 20°. Die aus der wässerigen Auflösung sich bildenden Krystalle verlieren beim Erhitzen 2,2 Proz. an Gewicht, ohne daß sich ihr Glanz vermindert. Dieses Salz schmilzt, ehe es sich zersetzt. Es schmeckt bitter und alkalisch. Die wäßrige Auflösung desselben zersetzt sich nach und nach von selbst.

Butyrin. (Butyrine).

Chevreul, Recherches sur les corps gras, p. 192.

3067. Chevreul bezeichnet mit diesem Namen die aus der Butter geschiedene Fettsubstanz, die ihm die drei vorher aufgezählten Säuren lieferte. Wahrscheinlich ist sie nicht vollkommen rein, sondern ein Gemenge verschiedener Verbindungen. Nach Chevreul hat das Butyrin folgende Eigenschaften.

Bei 19° ist es leichtflüssig und wiegt 0,908. Es ist fast immer gelb gefärbt, allein diese Farbe scheint ihm nicht eigenthümlich zu seyn, denn es giebt auch Buttersorten, welche ein beinahe ganz farbloses Butyrin liefern. Es riecht wie warme Butter und wird erst bei 0° starr.

Auf die Reagenspapiere wirkt das Butyrin nicht, löst sich im Wasser gar nicht, wohl aber in allen Verhältnissen in kochendem Alkohol von 0,822 spec. Gew. auf. Eine Auflösung von 20 Th. Butyrin in 100 Th. kochendem Alkohol schien sich beim Erkalten zu trüben, während 120 Th. Butyrin, in 100 Th. Alkohol aufgelöst, durchsichtig blieben. Wahrscheinlich ist die letztere Flüssigkeit als eine Auflösung des Alkohols in Butyrin zu betrachten.

Destillirt man eine, nur wenig Butyrin enthaltende, Alkoholauflösung, so wird dieses Fett sauer. Läßt man aber das saure vom Weingeist geschiedene, nicht überdestillirte Butyrin mit in Wasser eingerührter kohlensaurer Magnesia digeriren, so erhält man nur Spuren von buttersaurer Magnesia; es ist daher nur sehr wenig Säure frei geworden. Das also behandelte Butyrin reagirt nicht mehr auf Lackmus, und hinterläßt nach dem Einäschern keinen Rückstand.

Das Butyrin verseift sich leicht, und liefert dann nicht weniger als fünf Säuren, nämlich: Ziegensäure, Kuhsäure, Buttersäure, Margarinsäure, Oelsäure und endlich noch Glycerin oder Oelsüß. Geschieht die Verseifung durch Kali und zersetzt man die erhaltene Seife durch Phosphorsäure, so erhält man eine wäßrige Flüssigkeit und eine Schicht, welche aus Margarin- und Oelsäure besteht.

Wird die wäßrige Flüssigkeit destillirt, so liefert sie ein saures Produkt, welches die Buttersäure, Kuhsäure und Ziegensäure enthält; als fixer Rückstand bleibt das Oelsüß.

Sabadillsäure.

Synon. Lat. Acidum sabadillicum. Franz. Acide cévadique.

Pelletier und Caventou, Gilberts Annalen LXV. 355.

3068. Die Sabadillsäure wird aus dem Oele dargestellt, welches man aus dem Sabadillsaamen, der Frucht von

Veratrum sabadilla erhält. Man zieht diesen Saamen durch Aether aus, und scheidet diesen wieder durch Verdampfen oder Destillation ab. Das rückständige Oel wird durch Kali verseift, und die gewonnene Seife in sabadillsauren Baryt verwandelt, ganz auf die nämliche Weise, wie man bei Bereitung der Verbindungen der Baryterde mit der Buttersäure etc. verfährt.

Das Barytsalz wird dann in einer Retorte durch Phosphorsäure, von der Konsistenz eines Syrups, zersetzt; die abgeschiedene Sabadillsäure sublimirt sich in weißen, perlmutterglänzenden Nadeln. Dem Geruche nach hat diese Säure Aehnlichkeit mit der Buttersäure; sie schmilzt bei 20° und erfordert zur Sublimation nur einige Grade mehr. Im Wasser, im Aether und Alkohol ist sie löslich.

Crotonsäure.

Synon. Jatrophasäure. Lat. Acidum crotonicum. Franz. Acide crotonique. Acide iatrophique.

Pelletier und Caventou, Buchner Repert. der Pharmazie VI, 300. Buchner, dessen Repert. f. d. Pharm. XIX, 185. XIV, 304. Brandes, dessen Archiv des Apoth. Ver. IV, 173. Kastner, dessen Archiv f. ges. Naturl. XVII, 125.

3069. Man bereitet diese Säure aus dem Granatillsaamen, indem man das Oel dieses Saamens durch Aether oder Alkohol auszieht, und dann dasselbe Verfahren befolgt, wie bei Darstellung der Delphinsäure, Bocksäure u. s. w. Dieses Oel läßt sich sogar verseifen, wenn man den ausgehülsten und gestoßenen Saamen mit Aetzkali kocht. Man zersetzt den crotonsauren Baryt durch syrupdicke Phosphorsäure in einem Destillirapparat, dessen Vorlage bis zu 5° unter Null abgekühlt werden muß.

Die Crotonsäure ist ölartig, und erstarrt bei 5° unter Null. Sie verflüchtigt sich schon merklich bei 2 bis 3 Grad unter Null, und verbreitet dann einen durchdringenden, eckelerregenden Geruch, der Augen und Nase reizt. Ihr Geschmack ist scharf, verursacht Entzündungen und wirkt giftig.

Crotonsaure Salze oder Crotonate. (Crotonates). Sie sind sämmtlich geruchlos.

Das crotonsaure Kali krystallisirt in rhomboidalen Prismen, welche an der Luft sich nicht verändern und in Alkohol von 0,85 schwierig auflöslich sind.

Der crotonsaure Baryt ist in Wasser und Alkohol sehr löslich. Das Magnesia-Crotonat löst sich dagegen im Wasser nur sehr wenig auf.

Das schwefelsaure Eisenoxydul wird durch ein auflösliches Crotonat isabellgelb gefällt; dagegen liefern die Kupfer-, Blei- und Silbersalze weiße Niederschläge mit crotonsaurem Ammoniak.

Bocksäure.

Synon. Hircinsäure. Lat. Acidum hircicum. Franz. Acide hircique.

Chevreul, a. a. O. p. 151.

3070. Man verseift vier Theile Bock- oder Hammeltalg mit 1 Th. Aetzkali und 4 Theilen Wasser. Die verdünnte Auflösung der Seife wird dann mit Phosphorsäure oder Weinsteinsäure zersetzt; und man verfährt genau auf dieselbe Weise, als wenn man das Gemenge von buttersaurem, kuhsaurem oder ziegensaurem Baryt darstellen will.

Man erhält so den bocksauren Baryt, welchen man zersetzt, indem man ihn mit gleichen Mengen Schwefelsäure und Wasser destillirt. Die Bocksäure schwimmt dann in der Vorlage auf der Flüssigkeit, und wird jetzt mit Chlorcalcium destillirt.

Diese Säure ist selbst bei 0° noch liquid, wenig im Wasser löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol. Sie röthet das Lackmuspapier, und riecht theils nach Essigsäure, theils bockartig. Am deutlichsten zeigt sich dieser Geruch im bocksauren Ammoniak.

Bocksaure Salze oder Hirciate. (Hirciates). Man kennt diese Salze noch sehr wenig, und Chevreul schloß nur aus einem Versuche, den er mit einer sehr kleinen Menge bocksauren Baryt anstellte, daß in einem neutralen Hirciate

das mit 100 Th. Säure verbundene Oxyd 8,13 Th. Sauerstoff enthalte.

Bocksaures Kali. Es ist ein zerfließliches Salz.

Bocksaurer Baryt ist wenig im Wasser löslich.

Hircin oder Hammeltalgfett.

Chevreul a. a. O. p. 195.

3071. Noch hat man dieses Fett nicht in solcher Menge dargestellt, um es so genau wie das Thranfett und Butterfett untersuchen zu können. Ein wesentlicher Charakter desselben ist, daß es beim Verseifen Bocksäure liefert. Es findet sich im Bock- und Hammeltalg und bildet mit dem Olein den flüchtigen Theil des Talges. In Alkohol ist es weit löslicher als das Olein.

Delphinsäure.

Synon. Lat. Acidum phocaenicum, Franz. Acide phocénique oder delphinique.

Chevreul a. a. O. p. 99.

3072. Man gewinnt diese Säure aus der Seife, welche mittelst Kali aus dem Thran des Delphins (Delphinus globiceps) oder noch besser aus demjenigen Antheil dieses Thrans, welcher in der Kälte in einem höchstens gleichen Gewicht kalten, etwas mit Wasser verdünnten Alkohols aufgelöst bleibt, bereitet wird. Man stellt daraus zuerst den delphinsauren Baryt dar, und zersetzt diesen dann, indem man auf 100 Th. des Salzes 205 Th. aufgelöste Phosphorsäure von 1,12 spez. Gew. oder 33,4 konzentrirte Schwefelsäure anwendet, die mit dem doppelten Gewicht Wassers verdünnt worden. Es scheidet sich dann fast alle Delphinsäure aus der Flüssigkeit ab, und die kleine Menge, welche noch aufgelöst bleibt, kann mit viel Wasser gemengt, durch Destillation erhalten werden.

Chevreul fand die Delphinsäure in dem Wallrath und in den Beeren des Schneeballenstrauchs (Viburnum opulus).

Die Delphinsäure hat Aehnlichkeit mit einem flüchtigen Oel, und ist noch bei 9° unter Null flüssig. In freier Luft

[illegible] ziemlich schnell, obgleich ihr Siedepunkt [illegible] bei Abschluß der äußern Luft destil[illegible] über. Sie riecht stark und zwar nach Es[illegible] Butter oder altem Delphinthran. Ihr [illegible]nend und hinterläßt einen ätherischen Ge[illegible]nettenäpfeln. Das spec. Gewicht ist 0,932. [illegible] 30° nur $\frac{1}{8}$ seines Gewichtes davon auf; [illegible] mischt sich in allen Verhältnissen damit. [illegible] wäßrige Auflösung mit etwas Luft zusammen, [illegible] Zersetzung statt, und es nimmt dieselbe den Ge[illegible] Fischthran zugerichteten Leders an. Phosphor[illegible] aus dieser Auflösung den größten Theil die[illegible]. Nach Chevreuls Analyse scheint die Del[illegible] zu enthalten:

[illegible] At. Kohlenstoff	. . .	765,20	oder: 66,02
[illegible] At. Wasserstoff	. . .	93,80	8,10
3 At. Sauerstoff	. . .	300,00	25,88
1 At. wasserfr. Delphinsäure		1159,00	100,00

Die wasserhaltige Säure besteht aus

1 At. wasserfreier Säure . .	1159,00	oder: 91,15
2 At. Wasser	112,48	8,85
1 At. wasserhaltige Säure	1271,48	100,00

Delphinsaure Salze oder Phocenate (Phocé[illegible]). In diesen Salzen beträgt der Sauerstoffgehalt der [illegible] den dritten Theil der in der Säure enthaltenen Sauer[illegible]. Die Phocenate sind geruchlos, selbst wenn sie [illegible] erhitzt werden; allein unter Mitwirkung der Wärme [illegible] schon die Kohlensäure fähig, sie zu zersetzen, und [illegible] entwickeln sie den eigenthümlichen Geruch nach Del[illegible].

[illegible] man sie an der Luft, so liefert sie eine aroma[illegible] Substanz, die sich auch durch bloße Destilla[illegible] Delphinsäure schon erzeugt. Die delphinsauren Salze [illegible] der Destillation ein in Kali unlösliches, stark rie[illegible] Oel, welches Phocenon oder irgend ein Kohlenwas-

serstoff seyn muß. Alle neutralen Phocenate sind im Wasser löslich.

Delphinsaures Kali. Man erhält es durch Zusammenbringen der Delphinsäure mit kohlensaurem Kali. Es hat einen stechenden süßlichen, hintennach alkalischen Geschmack. Es deliquescirt stark; seine Auflösung verliert durch Abdampfen leicht etwas Säure; auch das delphinsaure Natron ist zerfließlich.

Delphinsaurer Baryt. Er krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden Säulen und reagirt schwach alkalisch. An der Luft verwittert er und verliert 2,44 Prozent Wasser. Er löst sich in dem Doppelten seines Gewichts Wasser von 15° auf; bedarf aber nur das gleiche Gewicht Wasser von 20° zur Auflösung. Eine verdünnte Auflösung zersetzt sich nach und nach von selbst und verbreitet einen Geruch nach altem Käse, indem sich kohlensaurer Baryt und schleimige Flocken absetzen.

Delphinsaurer Strontian. Dieses Salz ist zerfließlich.

Delphinsaures Blei. Das Neutralsalz ist im Wasser sehr löslich und verwandelt sich leicht beim Abdampfen seiner Auflösung in Drittel-delphinsaures Blei; dieses basische Salz ist im Wasser sehr wenig löslich und seine Auflösung wird schon durch die Kohlensäure der Luft getrübt.

Thranfett (Phocénine).

Chevreul a. a. O. p. 190.

3073. Das Thranfett ist bei 17° sehr flüssig. Sein spezifisches Gew. ist 0,954. Es besitzt einen schwer zu beschreibenden Geruch, in welchem man jedoch etwas Aetherähnliches, gemengt mit dem Geruche der Delphinsäure erkennt. Auf die Pflanzenpapiere reagirt es nicht. Der Alkohol löst es in der Siedhitze in großer Menge auf. Destillirt man eine sehr verdünnte Alkohollösung, so erhält man Thranfett, welches das Lackmus röthet; allein die Menge der frei gewordenen Säure ist sehr gering, wovon man sich

überzeugt, wenn man das Thranfett mit Magnesia behandelt. 100 Theile Thranfett mit Kali verseift gaben:

Trockene Delphinsäure . .	32,82	106,82.
Oelsüß	15,00	
Wasserhalt. Oleinsäure . .	59,00	

Man erhält das Thranfett, indem man den Thran des Delphins mit kochendem Alkohol behandelt, so daß er sich auflöst. Beim Erkalten setzen sich die gewöhnlichen Fette ab, und das Thranfett konzentrirt sich im Alkohol, woraus man es durch Abdampfen gewinnt. Löst man es aufs Neue in schwachem Alkohol auf, so sondert sich zwar eine Fettsubstanz daraus ab, allein es läßt sich auf diese Weise nicht gänzlich davon reinigen.

Fettsäure.

(Acide sébique, oder Acide sébacique von Thenard).

3074. Diese Säure wurde von Thenard entdeckt. Man erhält sie, wenn man einige Kilogrammen Talg der Destillation unterwirft, und das Produkt mit kochendem Wasser behandelt, welches die Fettsäure aufnimmt. Die wäßerige Flüssigkeit, nachdem sie erkaltet und dekantirt worden, wird mit essigsaurem Blei behandelt, welches sogleich einen Niederschlag von fettsaurem Blei erzeugt. Nachdem dieses ausgesüßt und getrocknet ist, wird es durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die frei gewordene Fettsäure löst sich sehr leicht auf, wenn man die Flüssigkeit kochen läßt, und krystallisirt beim Erkalten wieder daraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt man sie gänzlich von Schwefelsäure; diese Säure ist geruchlos, und fast ebenso ganz geschmacklos, röthet aber das Lackmus. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln mit Perlmutterglanz. Erhitzt schmilzt sie und verflüchtigt sich; im warmen Wasser ist sie leichter löslich als im kalten und wird auch vom Alkohol aufgenommen. Gießt man eine starke Säure in ein konzentrirtes fettsaures Salz, so fällt Fettsäure nieder. Diese enthält:

C^{20}	. .	765,20	65,69
H^{16}	. .	100,00	8,58
O^{3}	. .	300,00	25,73
Wasserfreie Fettsäure		1165,20	100,00

Die wasserhaltige Säure enthält ein Atom Wasser.

Fettsaure Salze. Das fettsaure Kali, Natron und Ammoniak sind auflöslich; dagegen aber sind die Blei-Quecksilber- und Silbersalze dieser Säure unlöslich.

Baldriansäure.

Synon. Valeriansäure. Lat. Acidum valerianicum. Franz. Acide valérique oder valérianique.

Grote Brandes Archiv f. d. Pharm. XXXIII, 160. XXXVIII, 1.— Penz, ebend. XXVIII, 3. — Trommsdorff, neues Journ. der Pharm. XXIV. 1, 134. Winkler, Buchner Rep. XXXXIV, 180. Trautwein, Kastners Archiv f. Ch. u. Met. VIII. 281 u. 459.

5075. Man gewinnt diese Säure aus der Baldrianwurzel, indem man sie mit Wasser der Destillation unterwirft. Es geht in die Vorlage Wasser und ein Oel über, welche beide Baldriansäure enthalten. Das Wasser wird durch kohlensaures Kali gesättigt, und das Oel mit Aetzkali geschüttelt. Die wäßrigen Flüssigkeiten werden hierauf vereinigt und durch Abdampfen konzentrirt; auf die konzentrirte Salzmasse wird dann so viel Schwefelsäure gegossen, als zur Sättigung des Alkalis erforderlich ist, und das Ganze bis zur Trockne destillirt. Man erhält nun in dem Recipienten eine Auflösung von Baldriansäure in Wasser, auf welcher die übrige Säure als ein öliges Hydrat schwimmt.

Trommsdorff räth, das saure Oel mit kohlensaurer Magnesia zu destilliren. Das Oel geht als neutrale Flüssigkeit über, und es bleibt baldriansaure Magnesia in der Retorte, der man gerade so viel Schwefelsäure zugiebt, als die Magnesia erfordert, wodurch dann die Baldriansäure abgeschieden wird. Ueber Chlorcalcium darf diese Säure nicht destillirt werden, weil sie dadurch zersetzt würde.

Die wasserhaltige Baldriansäure kocht bei 132° und starrt noch nicht bei 21° unter Null. Ihr spec. Gewicht 0,944 und nach Trautwein nur 0,930. Sie brennt helleuchtender Flamme, und macht auf Papier Fettfleck welche wieder bei gelindem Erhitzen verschwinden.

Diese Säure ist ölartig, farblos, löst sich in der 3(chen Menge Wassers, in allen Verhältnissen aber in Alk(und Aether auf. Terpentinöl löst nur wenig davon (Ihr sauerer und stechender Geruch theilt sich allen Baldr(Präparaten mit. Sie schmeckt sauer und erzeugt auf Zunge einen weißen Fleck. Nach Essling enthält die B(driansäure:

20 At. Kohlenstoff . .	765,20	59,3
20 At. Wasserstoff . .	125,00	9,7
4 At. Sauerstoff .	400,,00	31,0
1 At. wasserhalt. Säure	1290,20	100,0
20 At. Kohlenstoff . .	765,20	64,9
18 At. Wasserstoff . .	112,50	9,5
3 At. Sauerstoff . .	300,0	25,6
1 At. wasserfreie Säure	1177,70	100,0

Diese Säure zersetzt nicht allein die kohlensauren S(ze, sondern treibt sogar die Benzoesäure aus ihren Verb(dungen.

Baldriansaure Salze oder Valerate. (Valé tes). Alle bekannten, neutralen baldriansauren Salze (im Wasser auflöslich, und besitzen einen eigenthümlich Geschmack.

Das Kali- und Natron-Valerat sind zerfließlich. (sehr konzentrirten Auflösungen nehmen beim Erkalten g(lertartige Konsistenz an.

Der baldriansaure Baryt trocknet beim Abdampfen a(ohne zu krystallisiren; er zerfließt an der Luft nicht.

Die Valerate des Kalks und der Magnesia krystall(ren in kleinen Nadeln; das letztere Salz zeichnet sich du(seinen zuckersüßen Geschmack besonders aus.

Das baldriansaure Blei setzt sich, bei langsamem Abdampfen seiner Auflösung, in blättrigen Krystallen ab. Wird die Solution aber schnell konzentrirt, so nimmt sie Syrupskonsistenz an und wird beim Erkalten dick wie Terpentin.

Das baldriansaure Quecksilberoxyd löst in der Siedhitze einen Ueberschuß der Basis auf, läßt aber beim Erkalten ein basisches Salz fallen.

Das durch doppelte Wahlverwandtschaft erhaltene baldriansaure Silber erscheint in käsigen Flocken, welche nach einigen Tagen in eine krystallinische Masse sich verwandeln. Es löst sich in Wasser auf und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel bei gelindem Abdampfen in glänzenden Blättchen wieder ab.

Es leuchtet ein, daß die baldriansauren Salze noch genauer zu studiren sind. Was die Säure selbst betrifft, so möchte erst noch zu untersuchen seyn, ob sie nicht durch einfache Oxydation des Baldrianöls entsteht, wofür die stöchiometrische Formel dann $C^{20}H^{20}O^2$ wäre, was Aehnlichkeit mit der Zusammensetzung des wasserhaltigen Terpentinöls $C^{20}H^{16}+H^4O^2$ hätte, welches Blanchet und Sell analysirt haben. Meine Analyse stimmt aber nicht mit der ihrigen überein. Uebrigens stünde sonach doch das Baldrianöl in sehr einfacher Beziehung zu dem Terpentinöl, weil letzteres das erstere durch bloße Absorption des Wassers zu erzeugen vermag.

Die nähere Beziehung, in welcher die ätherischen Oele zu den flüchtigen Fettsäuren zu stehen scheinen, zeigt, daß die Anzahl der letzteren in der Folge sehr beträchtlich werden kann, und beweist ferner, daß diese Körper der Benzoesäure angereiht werden müssen, wie bereits früher erwähnt worden; übrigens darf man wohl mit Recht zwischen der Baldriansäure und dem Baldrianöl ähnliche Verhältnisse annehmen, als diejenigen sind, welche zwischen der Benzoesäure und dem Bittermandelöl existiren.

Talgsäure.

Synon. Stearinsäure. Lat. Acidum stearicum. Franz. Acide stéarique.

Chevreul, a. a. O. p. 21. Braconnot, Ann. de Chi XCIII, 250. Gusserow, Berl. Jahresbericht. Jahrg. XXX, 2, 1.

5076. Der Name dieser Säure wird von dem griech schen Wort στεαρ, Talg, hergeleitet, theils weil sich diesel in großer Menge bei der Verseifung des Talges bildet, the aber auch, weil sie am meisten zur festen Konsistenz der Fe substanzen beiträgt. Sie ist geschmack- und geruchlos, schmi bei 70° C. und krystallisirt beim Erstarren in glänzenden, v worren durch einander gewachsenen Nadeln. Sie röthet La mus, wenn sie erwärmt wird. In kochendem Alkohol l sie sich in jedem Verhältniß auf; sehr konzentrirte Auflösu gen setzen bei mäßigem Erkalten anfangs perlmutterart glänzende Blättchen ab, zuletzt aber erstarrt die ganze Mass

In einem gleichen Gewichte Aether löst sie sich vo ständig auf und krystallisirt daraus wieder beim Erkalten.

Destillirt man die Säure unter gewöhnlichem Luftdru so wird eine kleine Menge davon zersetzt. Im luftleer Raume destillirt sie unverändert über. Sie entzündet s und brennt an der Luft gleich dem Wachse.

Die Stearinsäure löst sich auch in Schwefelsäure a mit welcher sie eine Verbindung eingeht, die durch Was im krystallisirten Zustande gefällt wird. Beide Säuren z setzen sich in der Hitze wechselseitig. Die Salpetersäure wi in der Kälte nicht darauf ein, löst sie aber in der Wärme a und bildet dann eine neue Säure aus ihr.

Die Talgsäure ist unter den drei Säuren, welche d gewöhnlichen Fette liefern, minder schmelzbar, und auflösl in den verschiedenen Auflösungsmitteln; ferner sind ihre Sa ebenfalls weniger schmelzbar, härter und minder löslich a die entsprechenden margarin- und ölsauren Salze.

Am besten läßt sich die reine Stearinsäure darstelle wenn man doppelt stearinsaures Kali, während des K chens mit Wasser, durch Salzsäure zersetzt.

Von der noch anhängenden Säure wird sie durch Wa schen mit warmem Wasser gereinigt, dann in kochendem A kohol aufgelöst, woraus sie wieder beim Erkalten krystallisir

das mit 100 Th. Säure verbundene Oxyd 8,13 Th. Sauerstoff enthalte.

Bocksaures Kali. Es ist ein zerfließliches Salz.

Bocksaurer Baryt ist wenig im Wasser löslich.

Hircin oder Hammeltalgfett.

Chevreul a. a. O. p. 195.

3071. Noch hat man dieses Fett nicht in solcher Menge dargestellt, um es so genau wie das Thranfett und Butterfett untersuchen zu können. Ein wesentlicher Charakter desselben ist, daß es beim Verseifen Bocksäure liefert. Es findet sich im Bock- und Hammeltalg und bildet mit dem Olein den flüchtigen Theil des Talges. Im Alkohol ist es weit löslicher als das Olein.

Delphinsäure.

Synon. Lat. Acidum phocaenicum. **Franz.** Acide phocénique oder delphinique.

Chevreul a. a. O. p. 99.

3072. Man gewinnt diese Säure aus der Seife, welche mittelst Kali aus dem Thran des Delphins (Delphinus globiceps) oder noch besser aus demjenigen Antheil dieses Thrans, welcher in der Kälte in einem höchstens gleichen Gewicht kalten, etwas mit Wasser verdünnten Alkohols aufgelöst bleibt, bereitet wird. Man stellt daraus zuerst den delphinsauren Baryt dar, und zersetzt diesen dann, indem man auf 100 Th. des Salzes 205 Th. aufgelöste Phosphorsäure von 1,12 spez. Gew. oder 33,4 konzentrirte Schwefelsäure anwendet, die mit dem doppelten Gewicht Wassers verdünnt worden. Es scheidet sich dann fast alle Delphinsäure aus der Flüssigkeit ab, und die kleine Menge, welche noch aufgelöst bleibt, kann mit viel Wasser gemengt, durch Destillation erhalten werden.

Chevreul fand die Delphinsäure in dem Wallrath und in den Beeren des Schneeballenstrauchs (Viburnum opulus).

Die Delphinsäure hat Aehnlichkeit mit einem flüchtigen Oel, und ist noch bei 9° unter Null flüssig. In freier Luft

kochenden Auflösung noch 40 — 50fache Menge Wassers bei fügt. Es setzt sich dann doppelt-talgsaures Kali in krystallinischen Blättchen ab. Derselbe Erfolg findet statt, wenn man zur Alkohollösung viel Wasser giebt, oder wenn man auf 1 Th. krystallisirten Salzes 3000 bis 5000 Th. kaltes Wasser gießt. In diesen Fällen hält das Wasser nur Kali mit Spuren von Stearinsäure zurück. Läßt man im Gegentheil Aetzkali mit talgsaurem Kali kochen, so entziehen 100 Th. desselben diesem Salze 0,16 doppelt-talgsaures Kali, und die Flüssigkeit trübt sich beim Erkalten nicht.

Das talgsaure Kali besteht aus:

1 At. Talgsäure	3347,00	oder	85,04
1 At. Kali	589,91		14,96
	3936,91		100,00

Man erhält es, wenn man 2 Th. Stearinsäure, 2 Th. Aetzkali mit 40 Th. Wasser, oder auch 1 Th. doppelttalgsaures Kali mit 1 Th. Kali digerirt. Während des Erkaltens scheidet sich dann das neutrale Salz in Körnern ab, und es bleibt Aetzkali in der Flüssigkeit. Man nimmt nun das Salz heraus, und löst es in der 15 bis 20fachen Menge kochenden Alkohols von 0,821 spec. Gew. auf. Beim Erkalten krystallisirt es daraus in glänzenden Blättchen. Man kann das talgsaure Kali auch durch Behandlung der Kaliseife mit Alkohol erhalten. Um diese aber zu bereiten, bringt man in eine Abdampfschale 100 Th. Schöpsentalg, (oder in Ermanglung desselben Schweinsfett oder Rindstalg), 100 Th. Wasser und 25 Th. Aetzkali; man erhitzt alles zusammen bis ungefähr 100°, giebt während der Operation immer so viel Wasser wieder hinzu, als verdampft, und rührt beständig dabei um. Die Verseifung hat stattgefunden, wenn alles Fett verschwunden ist, und man nur eine homogene Auflösung hat; diese ist dann ein Gemenge von talgsaurem, ölsaurem und margarinsaurem Kali. Man behandelt dieses nun mit Alkohol, welcher das talgsaure Kali und das margarinsaure und ölsaure Salz entweder aufnimmt oder zurückläßt. Die sauren Salze lassen sich dagegen leichter von einander scheiden.

serstoff seyn muß. Alle neutralen Phocenate sind im Wasser löslich.

Delphinsaures Kali. Man erhält es durch Zusammenbringen der Delphinsäure mit kohlensaurem Kali. Es hat einen stechenden süßlichen, hintennach alkalischen Geschmack. Es deliquescirt stark; seine Auflösung verliert durch Abdampfen leicht etwas Säure; auch das delphinsaure Natron ist zerfließlich.

Delphinsaurer Baryt. Er krystallisirt in durchsichtigen, glänzenden Säulen und reagirt schwach alkalisch. An der Luft verwittert er und verliert 2,44 Prozent Wasser. Er löst sich in dem Doppelten seines Gewichts Wasser von 15° auf; bedarf aber nur das gleiche Gewicht Wasser von 20° zur Auflösung. Eine verdünnte Auflösung zersetzt sich nach und nach von selbst und verbreitet einen Geruch nach altem Käse, indem sich kohlensaurer Baryt und schleimige Flocken absetzen.

Delphinsaurer Strontian. Dieses Salz ist zerfließlich.

Delphinsaures Blei. Das Neutralsalz ist im Wasser sehr löslich und verwandelt sich leicht beim Abdampfen seiner Auflösung in Drittel-delphinsaures Blei; dieses basische Salz ist im Wasser sehr wenig löslich und seine Auflösung wird schon durch die Kohlensäure der Luft getrübt.

Thranfett (Phocénine).

Chevreul a. a. O. p. 190.

3073. Das Thranfett ist bei 17° sehr flüssig. Sein spezifisches Gew. ist 0,954. Es besitzt einen schwer zu beschreibenden Geruch, in welchem man jedoch etwas Aetherähnliches, gemengt mit dem Geruche der Delphinsäure erkennt. Auf die Pflanzenpapiere reagirt es nicht. Der Alkohol löst es in der Siedhitze in großer Menge auf. Destillirt man eine sehr verdünnte Alkohollösung, so erhält man Thranfett, welches das Lackmus röthet; allein die Menge der frei gewordenen Säure ist sehr gering, wovon man sich

überzeugt, wenn man das Thranfett mit Magnesia behandelt. 100 Theile Thranfett mit Kali verseift gaben:

Trockene Delphinsäure . .	32,82	106,82.
Oelsüß	15,00	
Wasserhalt. Oleinsäure . .	59,00	

Man erhält das Thranfett, indem man den Thran des Delphins mit kochendem Alkohol behandelt, so daß er sich auflöst. Beim Erkalten setzen sich die gewöhnlichen Fette ab, und das Thranfett konzentrirt sich im Alkohol, woraus man es durch Abdampfen gewinnt. Löst man es aufs Neue in schwachem Alkohol auf, so sondert sich zwar eine Fettsubstanz daraus ab, allein es läßt sich auf diese Weise nicht gänzlich davon reinigen.

Fettsäure.

(Acide sébique, oder Acide sebacique von Thenard).

3074. Diese Säure wurde von Thenard entdeckt. Man erhält sie, wenn man einige Kilogrammen Talg der Destillation unterwirft, und das Produkt mit kochendem Wasser behandelt, welches die Fettsäure aufnimmt. Die wäßerige Flüssigkeit, nachdem sie erkaltet und dekantirt worden, wird mit essigsaurem Blei behandelt, welches sogleich einen Niederschlag von fettsaurem Blei erzeugt. Nachdem dieses ausgesüßt und getrocknet ist, wird es durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die frei gewordene Fettsäure löst sich sehr leicht auf, wenn man die Flüssigkeit kochen läßt, und krystallisirt beim Erkalten wieder daraus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigt man sie gänzlich von Schwefelsäure; diese Säure ist geruchlos, und fast ebenso ganz geschmacklos, röthet aber das Lackmus. Sie krystallisirt in farblosen Nadeln mit Perlmutterglanz. Erhitzt schmilzt sie und verflüchtigt sich; im warmen Wasser ist sie leichter löslich als im kalten und wird auch vom Alkohol aufgenommen. Gießt man eine starke Säure in ein konzentrirtes fettsaures Salz, so fällt Fettsäure nieder. Diese enthält:

Doppelt-talgsaures Kali. Man löst 1 Th. Seife deren Bereitung so eben beschrieben worden, in 6 Th. Wasser unter Mitwirkung der Wärme auf, und giebt dann zur Auflösung 50 bis 60 Th. kaltes Wasser. Es setzt sich eine perlmutterglänzende Masse ab, die aus doppelt-talgsaurem und doppelt-margarinsaurem Kali besteht. Fügt man hierauf abermals Wasser zu, so kann man noch ein neues Quantum dieser Salze gewinnen, das nun aber schon mit doppelt-ölsaurem Kali gemengt ist. Man löst diese Krystalle in der 20 bis 24fachen Menge warmen Alkohols von 0,82 auf, und aus dieser Auflösung setzt sich dann beim Erkalten das Bistearat ab, welches nun von Bioleat und größtentheils auch von Bimargarat frei ist. Durch wiederholtes Auflösen in Alkohol und Umkrystallisiren wird es vollkommen gereinigt; seine Reinheit läßt sich daran erkennen, daß die daraus abgeschiedene Säure erst bei 70° schmilzt.

Das Kalibistearat bildet silberglänzende Schuppen, die geruchlos sind, sich sanft anfühlen, und bei 100° noch nicht schmelzen. Kaltes Wasser verändert dieses Salz nicht, aber durch viel kochendes Wasser kann es zersetzt werden, indem es ihm Alkali entzieht und es in Quadristearat umwandelt. Der Aether verwandelt es in der Siedhitze in ein neutrales Stearat, das als Rückstand bleibt, und in Stearinsäure, welche sich mit Spuren von Kali auflöst. 100 Th. absoluter Alkohol lösen in der Siedhitze 27 Th. doppelt-stearinsaures Kali auf, halten aber bei 24° nur 0,36 Th. davon zurück. Ein kleiner Antheil dieses Salzes wird durch den Weingeist sogar zersetzt, der mit dem Bistearat etwas Stearinsäure auflöst. Das in Alkohol aufgelöste Bistearat reagirt nicht auf die Pflanzenfarben. Mit etwas Wasser aber in Berührung gebracht, zeigt es saure Reaction. Durch große Mengen Wassers wird es zersetzt, und es fällt ein Quadristearat nieder, während die Auflösung alkalisch wird; es wird sonach hierdurch eine entgegengesetzte Reaction ausgeübt. Das doppelt-talgsaure Kali besteht aus:

2 At. Stearinsäure	6694,00	oder	90,53
1 At. Kali . . .	589,91		7,96
2 At. Wasser . .	112,50		1,51
	7396,41		100,00

[illegible] talgsaures Kali. Dieses Salz schwil
[illegible] aufzuweisen. Im kochenden Waſſe
[illegible]

[illegible] saures Natron. Die Talgsäure bietet mi
[illegible] Erscheinungen dar, wie mit Kali. De
[illegible] der Wärme $\frac{1}{25}$ neutrales talgsaures Na
[illegible] beim Erkalten zu einer gallert
[illegible] und nach in glänzende durch
[illegible] die etwas alkaliſch ſchmecken
[illegible] äußerst geringer Menge in
[illegible] Alkohol von 0,821 löſen i
[illegible] saures Natron auf, bei 10° abe
[illegible] mit dieſem Salz gekoch
[illegible] wieder, und hat jedoch nu
[illegible] der Auflöſung ein Säureübe

[illegible] Man bereitet ihn durch dop
[illegible] Auflöſungen.
[illegible] und ſchmilzt bei hinreichen
[illegible] zeigen der talgſau

[illegible] doppelt-talgſaure Blei
[illegible] entſprechende Kaliſa
[illegible] löſt ungefähr $\frac{1}{13}$ d
[illegible] etwas mehr als 2
[illegible] Der Aeth
[illegible] Terpentinöl löſt es in

[illegible] Terpentinöl ebenfalls
[illegible] Aether löſt es ſich ni
[illegible] Gewicht kochenden Alkohol
[illegible]

[illegible] ist ſchmelzbar. Man berei
[illegible] unmittelbar kann
[illegible] Wege dargeſtellt werden.

Stearon.

Bussy, Journ. de pharm. t. 19. pag. 643.

3078. Die Stearinsäure liefert, wenn sie mit dem rten Theil Aetzkalk destillirt wird, einen dem Aceton ähn- en Körper. Es ist derselbe das Stearon, welches zusam- ngesetzt ist aus

136 At. Kohlenstoff	5203,36	oder	84,73
134 At. Wasserstoff	837,50		13,63
1 At. Sauerstoff	100,00		1,64
1 At. Stearon	6140,86		100,00

Das Stearon schmilzt bei 86°; es ist minder löslich im ohol und im Aether als das Margaron. Das Stearon Margaron geben eine schöne Flamme und schmelzen nur höherer Temperatur, weshalb man sie mit Vortheil statt Wachses, bei der Beleuchtung anwenden könnte; sie ha- aber, wie die Margarin- und Stearinsäure den Nach- il, im geschmolzenen Zustande etwas zu sehr flüssig zu n.

Stearin oder Talgstoff.

Chevreul, a. a. O. Braconnot, Ann. de Chim. XCIII, Saussure, Schweigg. J. XXVIII, 389. Vogel, Ann. de m. XXXVIII, 154. Gusserow, Fechner Repert. d. org. Ch. I, Lecanu, Ann. de Ch. et de Ph. LV, 192.

3079. Behandelt man bei gewöhnlicher Temperatur gewisses Quantum Hammeltalg so lange mit Aether, bis Fettsubstanz ihr Volum nicht mehr vermindert, so besteht Rückstand aus Stearin. Auch erhält man es, indem n auf Hammeltalg, der zuvor im Wasserbad geschmolzen rden, 5 bis 6 Volum Aether gießt, und dann das Gemenge lten läßt. Man preßt es dann stark aus, und erhält so en Rückstand von festem Stearin, welches weiß, geruch- geschmacklos erscheint.

Stark gepreßt, stellt es sich gleich dem Wallrath oder Stearinsäure in kleinen glänzenden Blättchen dar. Ge- molzen und wieder erkaltet, ist es eine nicht krystallinische asse, durchscheinend wie Wachs, aber viel spröder, denn

es läßt sich leicht pulvern. Sein Schmelzpunkt ist ungefähr 45° C; wird es stärker erhitzt, so kocht es und liefert, ohne sich merklich zu färben, ein festes Produkt, aus welchem man durch Pressen oder Krystallisation in Alkohol die Stearinsäure ausscheidet.

Der Alkohol, selbst wenn er ganz wasserfrei ist, löst es nur in der Wärme auf, und läßt es beim Erkalten in Form von schneeähnlichen Flocken fast gänzlich wieder fallen.

Kochender Aether löst es in großer Menge auf, aber bis auf 15° unter Null erkältet, enthält derselbe davon nicht mehr als $\frac{1}{225}$ seines Gewichtes.

Eine konzentrirte Aetzkaliauflösung löst das Stearin unter Beihilfe der Wärme auf, indem sich eine wahre Seife bildet, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Weingeist und Wasser löslich ist.

Zersetzt man die wäßrige Auflösung dieser Seife durch Salzsäure, so erhält man reine Talg- und Stearinsäure, welche sich vom Wasser abscheidet. In der von der Zersetzung der Seife herrührenden sauren Flüssigkeit, findet man eine gewisse Menge Glycerin oder Oelsüß. 100 Th. Stearin geben 96,8 Stearinsäure und 8 Th. Oelsüß. Das reine Stearin enthält:

146 At. Kohlenstoff . .	5586,00	78,02
140 At. Wasserstoff . .	875,00	12,20
7 At. Sauerstoff . .	700,00	9,78
	7161,00	100,00

was vollkommen mit der zerlegten Formel

$$C^{140}H^{134}O^{5} + C^{6}H^{6}O^{2}$$

übereinstimmt, in welcher man 1 Atom wasserfreies Stearin, verbunden mit 2 Atomen gleichfalls wasserfreiem Oelsüß haben würde.

Im Schöpsentalg existirt mehr als der vierte Theil reines Stearin; es ist auch, obschon in geringerer Menge im Schweinsfett, im Kalbsfett, in der Butter, und wahrscheinlich in den meisten andern Fetten thierischen Ursprungs vorhanden.

Das Menschenfett, welches Chevreul als ein eigenthümliches hinstellt, weil es bei der Verseifung keine Stearinsäure liefert, enthält eine perlmutterglänzende Substanz, welche nur wenig oder gar nicht im Aether löslich ist, und die Aehnlichkeit mit dem Stearin hat. Eine nähere Untersuchung derselben ist bis jetzt noch nicht damit vorgenommen worden.

Oelsüß.

Synon. Süßes Prinzip von Scheele. Scheele's Süß, Oelzucker, Glycerin. Franz. Glycérine.

Scheele, dessen opusc. II, 179. oder Crell Ann. 1784. II, 328. Frémy Ann. de Ch. LXIII, 25. Chevreul a. a. O. 209 u. 338. Pufferow, Kastner n. Archiv I, 83. Vogel, Journ. de Pharm. IV, 225.

3080. Das Oelsüß ist ein Produkt der Verseifung des Stearins, so wie der meisten Fette oder Oele. Man kannte es ehedem nur unter dem Namen süßes Prinzip der Oele. Es ist ein liquider, farbloser, geruchloser, syrupartiger Körper von süßem Geschmack, der nicht fähig ist zu krystallisiren. Sein spezif. Gewicht beträgt 1,252 bei 17° C. An der Luft absorbirt es Wasser; es löst sich im Wasser in allen Verhältnissen auf. Auf glühende Kohlen gebracht, entzündet es sich. Der Destillation unterworfen, zersetzt es sich größtentheils.

Die Salpetersäure verwandelt es in Sauerkleesäure, und die Schwefelsäure in Zucker. Durch Hefe wird es nicht verändert, eben so wenig wirkt eine Metallsolution darauf ein.

Das Glycerin bildet sich oder scheidet sich ab, jedesmal wenn man ein Fett oder Oel der Einwirkung einer Basis aussetzt. Die Alkalien, das Zinkoxyd und das Bleioxyd reagiren dergestalt auf die Fette, daß das Oelsüß frei wird; man zieht besonders das letztere zu diesem Endzweck vor, und bringt gleiche Theile Olivenöl und fein pulverisirte Glätte mit Wasser in einen Kessel. Hierauf kocht man das Gemenge und giebt Wasser in dem Verhältniß zu, als dasselbe verdampft. Man rührt ununterbrochen mit einem Spatel, um das Anbrennen und die Bildung brenzlicher Stoffe zu verhüten. Die

es läßt sich leicht pulvern. Sein Schmelzpunkt ist ungefähr 45° C; wird es stärker erhitzt, so kocht es und liefert, ohne sich merklich zu färben, ein festes Produkt, aus welchem man durch Pressen oder Krystallisation in Alkohol die Stearinsäure ausscheidet.

Der Alkohol, selbst wenn er ganz wasserfrei ist, löst es nur in der Wärme auf, und läßt es beim Erkalten in Form von schneeähnlichen Flocken fast gänzlich wieder fallen.

Kochender Aether löst es in großer Menge auf, aber bis auf 15° unter Null erkältet, enthält derselbe davon nicht mehr als $\frac{1}{225}$ seines Gewichtes.

Eine konzentrirte Aetzkaliauflösung löst das Stearin unter Beihilfe der Wärme auf, indem sich eine wahre Seife bildet, die schon bei gewöhnlicher Temperatur in Weingeist und Wasser löslich ist.

Zersetzt man die wäßrige Auflösung dieser Seife durch Salzsäure, so erhält man reine Talg- und Stearinsäure, welche sich vom Wasser abscheidet. In der von der Zersetzung der Seife herrührenden sauren Flüssigkeit, findet man eine gewisse Menge Glycerin oder Oelsüß. 100 Th. Stearin geben 96,8 Stearinsäure und 8 Th. Oelsüß. Das reine Stearin enthält:

146 At. Kohlenstoff . .	5586,00	78,02
140 At. Wasserstoff . .	875,00	12,20
7 At. Sauerstoff . .	700,00	9,78
	7161,00	100,00

was vollkommen mit der zerlegten Formel

$$C^{140}H^{134}O^{5} + C^{6}H^{6}O^{2}$$

übereinstimmt, in welcher man 1 Atom wasserfreies Stearin, verbunden mit 2 Atomen gleichfalls wasserfreiem Oelsüß haben würde.

Im Schöpsentalg existirt mehr als der vierte Theil reines Stearin; es ist auch, obschon in geringerer Menge im Schweinsfett, im Kalbsfett, in der Butter, und wahrscheinlich in den meisten andern Fetten thierischen Ursprungs vorhanden.

Das Menschenfett, welches Chevreul als ein eigenthümliches hinstellt, weil es bei der Verseifung keine Stearinsäure liefert, enthält eine perlmutterglänzende Substanz, welche nur wenig oder gar nicht im Aether löslich ist, und die Aehnlichkeit mit dem Stearin hat. Eine nähere Untersuchung derselben ist bis jetzt noch nicht damit vorgenommen worden.

Oelsüß.

Synon. Süßes Prinzip von Scheele. Scheele's Süß, Oelzucker, Glycerin. Franz. Glycérine.

Scheele, dessen opusc. II, 179. oder Crell Ann. 1784. II, 328. Frémy Ann. de Ch. LXIII, 25. Chevreul a. a. O. 209 u. 338. Hufferow, Kastner n. Archiv I, 83. Vogel, Journ. de Pharm. IV, 225.

3080. Das Oelsüß ist ein Produkt der Verseifung des Stearins, so wie der meisten Fette oder Oele. Man kannte es ehedem nur unter dem Namen süßes Prinzip der Oele. Es ist ein liquider, farbloser, geruchloser, syrupartiger Körper von süßem Geschmack, der nicht fähig ist zu krystallisiren. Sein spezif. Gewicht beträgt 1,252 bei 17° C. An der Luft absorbirt es Wasser; es löst sich im Wasser in allen Verhältnissen auf. Auf glühende Kohlen gebracht, entzündet es sich. Der Destillation unterworfen, zersetzt es sich größtentheils.

Die Salpetersäure verwandelt es in Sauerkleesäure, und die Schwefelsäure in Zucker. Durch Hefe wird es nicht verändert, eben so wenig wirkt eine Metallsolution darauf ein.

Das Glycerin bildet sich oder scheidet sich ab, jedesmal wenn man ein Fett oder Oel der Einwirkung einer Basis aussetzt. Die Alkalien, das Zinkoxyd und das Bleioxyd reagiren dergestalt auf die Fette, daß das Oelsüß frei wird; man zieht besonders das letztere zu diesem Endzweck vor, und bringt gleiche Theile Olivenöl und fein pulverisirte Glätte mit Wasser in einen Kessel. Hierauf kocht man das Gemenge und giebt Wasser in dem Verhältniß zu, als dasselbe verdampft. Man rührt ununterbrochen mit einem Spatel, um das Anbrennen und die Bildung brenzlicher Stoffe zu verhüten. Die

Glätte und das Oel verschwinden, nun allmählig und man erhält eine gelblich weiße Masse, das Emplastrum album coctum der Pharmazenten. Man gießt dann warmes Wasser hinzu und dekantirt die wäßrige Flüssigkeit. Hierauf filtrirt man diese und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch, welcher Schwefelblei daraus fällt. Man filtrirt aufs Neue und dampft die Flüssigkeit im Wasserbad ab. Der syrupartige Rückstand ist das Glycerin, welches zuletzt noch unter dem Rezipienten der Luftpumpe konzentrirt wird.

Das Oelsüß enthält, so wie es in den Fetten existirt:

6 At. Kohlenstoff	. . 229,56	oder	49,20
6 At. Wasserstoff	. . 37,50		8,00
2 At. Sauerstoff	. . 200,00		42,80
	467,06		100,00

So wie man das Oelsüß erhält, sind ausserdem noch zwei Atome Wasser in demselben enthalten, und seine stöchiometrische Formel wird sonach $C^6H^6O^2 + H^2O$ oder

6 At. Kohlenstoff	. . 229,56	oder	39,60
8 At. Wasserstoff	. . 50,00		8,65
3 At. Sauerstoff	. . 300,00		51,75
	579,56		100,00

Demnach und indem man das Stearin als Beispiel annimmt, läßt sich die Theorie der Seifenbildung leicht aufstellen. Man hat also

$$\text{Stearin} = C^{140}H^{134}O^5 + C^6H^6O^2$$

welche bilden

$$\text{Talgsäure} = C^{140}H^{134}O^5 + H^4O^2$$
$$\text{Oelsüß} = C^6H^6O^2 + H^2O$$

Nämlich bei andauernder Einwirkung des Wassers und einer Basis bindet das Fett oder Oel Wasser, wodurch das Oelsüß zum Hydrat wird, während die fettige Säure oder Säuren sich in Salze verwandeln, die man Seifen nennt. Aber auch die neu gebildeten Säuren verbinden sich, wenn man sie isolirt darstellt, mit so viel Wasser, als sie zur Hydratbildung nöthig haben.

Margarinsäure.

Synon. Lat. Acidum margaricum. Franz. Acide margarique.

Chevreul, a. a. O. p. 59. Gusserow, Fechner Repert. d. organ. Ch. I, 44.

3081. Die Margarinsäure ist der Talgsäure außerordentlich ähnlich. Sie ist etwas leichter schmelzbar und erfordert nur 60° um flüssig zu werden. In Beziehung auf Schmelzbarkeit und Löslichkeit steht die Margarinsäure zwischen der Talgsäure und der Oelsäure, nähert sich aber schon weit mehr der erstern als der zweiten. Ihr Name ist vom griechischen Wort μαργαριτης, Perle, abgeleitet, weil sowohl die Säure, als auch das doppelt margarinsaure Kali Perlmutterglanz besitzt.

Man bereitet die Säure, indem man das neutrale oder doppelt margarinsaure Kali oder das margarinsaure Blei durch sehr verdünnte kochende Salzsäure zersetzt. Man läßt die abgeschiedene Säure hierauf erstarren, wäscht sie aus, schmelzt sie und läßt sie im Alkohol krystallisiren. Man erhält sie auch, indem man das Menschenfett destillirt und das Destillationsprodukt zwischen Fließpapier auspreßt, und es in Alkohol auflöst. Es besteht die Margarinsäure aus:

70 At. Kohlenstoff	. 2675,4	oder	79,053
65 At. Wasserstoff	. 405,6		12,010
3 At. Sauerstoff	. 300,0		8,937
1 At. wasserfreie Margarinsäure	3381,0		100,000
1 At. wasserfr. Säure	3381,0		96,8
2 At. Wasser . . .	112,5		3,2
1 At. wasserhalt. Säure	3493,5		100,0

Berzelius bemerkt, daß wenn die analysirte Säure etwas Oelsäure enthielte, welche minder reich an Wasserstoff als sie selbst ist, so sey es leicht möglich, daß die wahre Mischung der Margarinsäure eigentlich folgende wäre:

70 At. Kohlenstoff . .	2675,4	oder	78,38
67 At. Wasserstoff . .	418,1		12,59
3 At. Sauerstoff .	300,0		9,03
1 At. Säure . . .	3393,5		100,00

Die Stearinsäure so wie die Margarinsäure könnten dann als zwei Oxyde des nämlichen Radikals betrachtet wer-

den. Chevreul hat die Stearinsäure anfangs margarinige Säure genannt, weil er geneigt war, beide Säuren als zwei verschiedene Oxydationsstufen desselben Radikals zu betrachten.

Margarinsaure Salze oder Margarate (Margarates). In den Neutralsalzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Basis den dritten Theil des der Säure.

Margarinsaures Kali. Man bereitet es unmittelbar aus seinen Bestandtheilen, oder wählt auch wohl Seifen hierzu, welche viel Margarinsäure und so wenig als möglich Stearinsäure enthalten. Die aus Menschenfett oder Gänsefett bereiteten eignen sich hierzu am besten, indem sie nur Margarinsäure und Oelsäure enthalten. Auch die Olivenölseife kann man hierzu anwenden. Man sucht davon zuerst das ölsaure Kali zu entfernen, gerade wie man bei Darstellung des talgsauren Kalis verfährt. Da die Neutralsalze schwieriger als die sauren zu scheiden sind, so ist es besser, sich zuerst, selbst wenn man ein neutrales Margarat bereiten will, das Bimargarat zu verschaffen. Sollte es noch Bistearat enthalten, so müßte man die ersten, mittelst Alkohol krystallisirten, Produkte zurückstellen. Hat man das Bimargarat, so läßt sich daraus das Neutralsalz darstellen, wenn man es mit 20 Th. Wasser und 1 Th. Kali erhitzt.

Das neutrale Margarat ist weicher als das Stearat, und krystallisirt aus kochenden Weingeistlösungen in minder glänzenden Blättchen. Mit der zehnfachen Menge Wassers von 70° liefert es eine klare Auflösung, welche bei 60° trübe zu werden anfängt, und endlich bei 15° eine Gallerte bildet. Eine noch größere Menge Wassers verwandelt es in Bimargarat. Das margarinsaure Kali absorbirt bei 12° sein eignes Gewicht Wasser aus feuchter Luft, ohne jedoch flüssig zu werden. 100 Th. Alkohol können in der Kälte 1,21 Theile und in der Wärme 10 Theile davon aufgelöst halten.

Der Schwefeläther entzieht ihm in der Wärme etwas Margarinsäure.

100 Theile Alkohol von 0,834 lösen 31,37 Th. doppeltmargarinsaures Kali bei 67°C. auf, halten aber davon bei 20° nur 1,31 Theile zurück. Gießt man zur heißen Auflösung

sehr viel Wasser, so verwandelt sich dieses Salz in ein anderes, welches einen größern Säureüberschuß enthält.

Margarinsaure Natronsalze. Sie haben die größte Aehnlichkeit mit den margarinsauren Kalisalzen. Das Neutralsalz löst sich in dem 10fachen Gewicht Wassers von 80° auf, und die Auflösung erstarrt bei 54° zur gallertähnlichen Masse, die aus neutralem und etwas saurem Salz besteht.

Margarinsaures Blei. Man kennt ein saures, neutrales und basisches Bleisalz. Das durch doppelte Wahlverwandtschaft erzeugte Neutralsalz enthält chemisch gebundenes Wasser und schmilzt bei 75 bis 80°. Das auf trocknem Wege erhaltene Salz schmilzt bei 106 bis 110°. Kochender Weingeist von 0,823 löst ungefähr drei Prozent davon auf; um es aber leicht aufzulösen, muß man es in Weingeist aufgeschlämmt erhalten, um das Zusammenbacken zu verhüten. Kochender Aether von 0,737 löst davon ein Prozent auf.

Das margarinsaure Blei läßt sich leicht vom ölsauren Salz durch kalten Aether scheiden, welcher das erstere Salz nicht merklich auflöst, wohl aber das zweite bei länger fortgesetztem Digeriren aufnimmt.

Margaron.

Bussy, Journ. de Pharm. XIX, 535.

3082. Destillirt man die Margarinsäure mit dem vierten Theil ihres Gewichtes Kalk aus einer Retorte und theilt man die nach und nach übergehenden Produkte durch Wechseln der Vorlagen, so erhält man anfangs etwas Wasser, dann eine weiche Masse, welche das Margaron enthält. Die letzten Antheile der Säure zersetzen sich vollständiger, denn gegen das Ende der Operation gehen gefärbte Produkte über.

Es bleibt in der Retorte ein Gemenge von Aetzkalk und kohlensaurem Kalk mit etwas Kohle, welche den Rückstand schwarz färbt. 40 Grammen Margarinsäure auf diese Weise behandelt, geben 28 Grammen von dem festen, gelblichen Product. Preßt man dieses zwischen Fließpapier, so lange es

arauf noch Flecken macht, so liefert es 20 Grammen trockne 5ubstanz, welche man wiederholt mit kochendem Alkohol be- andelt. Nach eilfmaligem Auskochen findet man, daß der 5chmelzpunkt der letzten aufgelösten Portion 77° erreicht und un unveränderlich fest bleibt.

Die durch Destillation des Talges und durch Auspres- en und Krystallisation mittelst Alkohol erhaltene Margarin- äure ist der durch Verseifen gewonnenen, vorzuziehen, weil sie eine Stearinsäure enthält, und leicht von den mit ihr ver- undenen flüchtigen Produkten gereinigt werden kann.

Aehnliche Resultate erhält man, wenn man margarin- auren Kalk in einer Retorte erhitzt.

Die durch die beschriebenen verschiedenen Methoden er- haltene Substanz ist ganz weiß, und perlähnlich glänzend, wenn man sie aus dem Alkohol nimmt, in welchem sie sich niedergeschlagen hat. Sie schmilzt bei 77° und bildet beim Erkalten eine verworren krystallisirte Masse, die dem äußern Ansehen nach der Margarinsäure oder dem Wallrath gleicht. Sie leitet die Electricität nicht und wird durch Reiben oder Pressen stark elektrisch. Reibt man sie in einem Achat-Mör- ser, so richten sich oft die Theilchen in die Höhe und hängen sich an das Pistill. Erhitzt man sie in einer Retorte, so kocht sie bei starker Hitze und geht fast ganz unverändert über, ohne einen Rückstand zu lassen. In hoher Temperatur brennt sie mit sehr heller, nicht rußender Famme. Dasselbe findet statt, wenn man einen in dieselbe getauchten Docht oder Pa- pier anzündet. Sie löst sich in kochendem Alkohol von 36° auf, jedoch weit weniger als die Margarinsäure, indem der Weingeist nur den fünfzigsten Theil seines Gewichtes davon aufnimmt. Die Masse zertheilt sich anfänglich in Kügelchen, die zu Boden fallen, und durch Umschütteln sich nach und nach auflösen. Beim Erkalten fällt aber der größte Theil wieder nieder. Auch das Wasser präzipitirt sie aus dieser Auflösung. Weingeist von 40° löst sie leichter und in größerer Menge auf; die Auflösung erstarrt beim Wiedererkalten. Schwefeläther löst in der Wärme mehr als ein Fünfzigstel seines Gewichtes auf, allein beim Erkalten fällt der größte Theil wieder heraus. Warmer Essigäther löst viel davon, während des Erkaltens aber

erstarrt die Flüssigkeit zur verglänzenden Masse. Auf gleiche Weise verhält sich das Terpentinöl. Diese Substanz mischt sich beim Schmelzen nicht mit dem Phosphor, löst aber davon etwas auf. Mit Kampher vereinigt sie sich in allen Verhältnissen.

Mit einer konzentrirten kochenden Kaliauflösung behandelt, erleidet sie keine Veränderung. Von der Schwefelsäure wird sie gefärbt, und unter Entbindung von schweflicher Säure zersetzt. Erhitzt man 1 Gramm davon mit 2 Grammen Schwefelsäure in einer Glasröhre, so färbt sich die Substanz zuerst roth, dann braun und zuletzt schwarz, indem sie sich vollständig in eine kohlige Masse verwandelt. Diese Reaction ist mit beträchtlicher Entwickelung von schwefelicher Säure und kleinen Detonationen begleitet. Die Salpetersäure greift sie nur sehr schwach und zwar allein nur unter Mitwirkung der Wärme an. Bringt man sie in einer erwärmten Röhre mit einem Strom trocknen Chlorgases zusammen, so verwandelt sie sich gänzlich in ein farbloses, durchsichtiges Produkt, welches bei gewöhnlicher Temperatur liquid und klebrig sich darstellt.

Diese Substanz, welche Bussy Margaron nannte, hat einige Aehnlichkeit mit dem Paraffin, dem es hinsichtlich seiner Zusammensetzung sich nähert; es unterscheidet sich auch wieder wesentlich von demselben, weil es bei 77° schmilzt, während das Paraffin schon bei 36° flüssig wird, und die Schwefelsäure es zersetzt, was bei dem Paraffin nicht statt findet.

Das Margaron enthält:

68 At. Kohlenstoff	2601,68	oder	83,37
67 At. Wasserstoff	418,75		13,42
1 At. Sauerstoff	100,00		3,21
	3120,43		100,00.

Das Margaron, dessen stöchiometrische Formel $C^{68} H^{67} O$ ist, kann auch als eine Verbindung von Kohlenwasserstoff und Kohlensäure betrachtet werden, denn $C^{68}H^{67}O = CO + C^{67}H^{67}$. Dem zufolge drängt sich natürlich der Gedanke auf, daß wenn man das Margaron mit Aetzalkalien in hoher Temperatur behandelte, man ihm das halbe Atom

Kohlensäure, welches es bilden kann, entziehen, und man Paraffin erhalten könnte. Dieß geschieht auch wirklich; aber nur unvollkommen; ohne Zweifel deshalb, weil sich das Margarin und Alkali bei gewöhnlicher Temperatur nicht verbinden, und weil, wenn man das Gemenge erhitzt, die Flüchtigkeit des Margarons es der Basis nicht gestattet, vollständig und an allen Punkten darauf einzuwirken, indem ein Theil davon stets der Reaction sich entzieht. Demungeachtet aber erhält man, wenn sie mit der Hälfte ihres Gewichts Aetzkalk destillirt wird, als Produkt eine Substanz, deren Schmelzpunkt ungefähr 60° ist, und die, ihrem Verhalten nach, dem Paraffin nahe steht. Der Rückstand enthält etwas kohlensauren Kalk. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß, wenn man diese Behandlung öfter wiederholte, man das Margaron vielleicht vollständig in Paraffin würde umwandeln können.

Demnach also verwandelt sich die Margarinsäure, welche als eine Verbindung von Kohlensäure mit Doppeltkohlenwasserstoff betrachtet werden kann, sich anfangs, wenn man ihr durch Destillation mit Kalk die zwei Drittel Kohlensäure, welche sie bilden kann, entzieht, in Margaron und endlich, wenn man ihr das letzte Drittel derselben entzieht, so verwandelt sie sich in Paraffin.

Margarin.

Lecanu, Pogg. Ann. XXXI, 638. Joß, Erdmann u. Schw. Seidel Journ. f. prakt. Chem. I, 43.

3083. Es ist dieß wahrscheinlich die feste Substanz, welche das unreine Stearin begleitet, und welche den in Aether löslichen Antheil ausmacht.

Es existirt im Hammeltalg, im Schweinfett und in einigen andern thierischen Fettsubstanzen. Man stellt es dar, indem man die Aetherflüssigkeiten, welche man bei Behandlung des Hammeltalgs Behufs der Stearinbereitung erhält, der freiwilligen Verdunstung überläßt. Wenn diese Flüssigkeiten einen Theil der aufgelösten festen Substanz abgesetzt haben, so sammelt man die Flocken auf Leinwand, drückt sie stark aus, und erhitzt sie anhaltend im Wasserbad.

Die erhaltene Substanz ist viel leichter schmelzbar, als das oben beschriebene reine Stearin, denn es schmilzt schon bei 47°.

Es verhält sich gegen Alkohol, es sey dieser warm oder kalt, ungefähr wie das Stearin; kalter Aether aber löst es in größerer Menge auf, so daß ein Gemenge von zwei Grammen dieser Substanz mit fünf Grammen Aether eine vollständige Auflösung bei 18° bildet. Nimmt man ein Gemenge von 10 Th. Aether und 2 Th. der Fettsubstanz, so ist die Auflösung bei + 16° vollkommen und trübt sich erst bei + 12°.

Aetzkali verwandelt es einerseits in Glycerin, und andererseits in eine saure Masse, die größtentheils aus einer bei 66° schmelzbaren Säure besteht.

Um die Elementar-Mischung kennen zu lernen, und die Natur der bei Berührung mit Alkalien sich bildenden Säure näher zu erforschen, sind neue Versuche nöthig.

Oelsäure.

Synon. Oleinsäure. Acidum oleosum. Franz. Acide oléique.

Chevreul, a. a. O. pag. 75. Braconnot, Ann. de Ch. XCIII, 250. Gusserow, Berl. Jahresbericht Jahrg. XXX, 2, 1.

3084. Man bereitet die Oelsäure, indem man ölsaures Blei oder Kali durch verdünnte Salzsäure oder aufgelöste Weinsteinsäure zersetzt. Es scheidet sich dann die Oelsäure von der sauren Flüssigkeit in Form eines Oels, welches man abnimmt, und mit warmem Wasser schüttelt. Zuweilen enthält sie etwas Margarinsäure, welche man dadurch wegschafft, daß man sie allmählig immer größerer Kälte aussetzt; hat die Margarinsäure Krystalle gebildet, so scheidet man sie durch Filtriren ab. Man wiederholt diese Operation so lange, bis die Säure selbst bei 0° keine Krystalle mehr liefert. Ist sie braun gefärbt, so schafft man den Farbstoff weg, indem man sie in Alkohol auflöst und durch Wasser wieder fällt.

...lösung langsam ab, so erhält man dieses
...stallisirt.

...Kali läßt sich auch auf andere Weise be-
...die Seife in heißem Wasser auf und fügt
...hinzu, wodurch Bimargarat und auch Bi-
...gsäure in der Seife existirt, abgeschieden
...n man durch Filtriren von der Flüssigkeit
...pft diese hierauf ab, und sättigt das frei-
...urch Salzsäure; nun verdünnt man aber-
...Wasser, filtrirt und wiederholt diese Be-
...e, als sich durch Zugabe eines großen
... noch eine perlmutterglänzende Substanz
...as zurückbleibende ölsaure Kali zu erhal-
... die Auflösung ab, und fügt Chlorkalium
... Oleat vom Wasser scheidet. Man bringt
...ßpapier, preßt es aus und löst es in was-
...auf, um es vollends zu reinigen.

...Kali schmeckt bitter und zugleich alkalisch.
...en Gewichte Wassers gemengt, schwillt es
...e durchsichtige Gallerte. Verdoppelt man
... noch, so erhält man eine syrupähnliche
...sse. Ein noch größeres Wasserquantum
...r es scheint, daß sich nach geraumer Zeit,
...ures Oleat daraus absetzt. Das Aetzkali
... Salz, welches das Kalioleat nicht zersetzen
...ese Verbindung vom Wasser, welches sie
...n feuchter Luft schwillt es langsam auf, und
...alzes absorbiren dann fünf Theile Wasser,
...Alkohol ein gleiches Gewicht ölsaures Kali
...m Erkalten fest. Alkohol, welcher nur die
...vichtes davon aufgelöst enthält, trübt sich
...46,4 Th. des Salzes auf 100 Th. der Flüs-
...er Aether löst nur 3,43 Proz. in der Sied-
... und trübt sich beim Erkalten nicht. Das
...Kali bildet eine gallertartige Masse, welche
...fachen Menge Wassers gemengt werden
... aufgelöst, noch zersetzt zu werden. Es
...l sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als

Die reine Oelsäure ist ein farbloses Oel von etw[illegible] ranzigem Geruch und Geschmack. Sie wiegt 0,898 bei 1[illegible] und erstarrt bei einigen Graden unter Null zu einer weiße[illegible] aus feinen Nadeln bestehenden Masse. Sie löst sich ni[illegible] merklich im Wasser auf, und mischt sich in allen Verhältn[illegible] sen mit Weingeist von 0,822. Sie röthet das Lackmuspapi[illegible] und verbindet sich leicht mit Margarin- und Stearinsäu[illegible] verhält sich auch, wie diese Säuren, bei der Destillation.

Nach Chevreul wäre sie zusammengesetzt aus:

140 At. Kohlenstoff	. 5350,8	oder	81,09
120 At. Wasserstoff	. 748,8		11,34
5 At. Sauerstoff	. 500,0		7,57
2 At. wasserfr. Oelsäure	. 6599,6		96,7
4 At. Wasser	. 225,0		3,3
2 At. wasserhalt. Oelsäure	6824,6		100,0

Oelsaure Salze oder Oleate (Oléates). In diesen Salzen verhält sich der Sauerstoffgehalt der Säure zu dem der Basis, wie in den stearinsauren Salzen, nämlich wie 5 : 2, wenn das Salz neutral ist. Sie unterscheiden sich äußerlich von den talg- und margarinsauren Salzen wesentlich. Gewöhnlich sind sie nicht fähig zu krystallisiren, und diejenigen, welche nicht gänzlich unlöslich sind, haben vor dem Austrocknen schleimige Konsistenz. Im Allgemeinen sind sie leicht schmelzbar.

Oelsaures Kali. Will man dieses Salz nicht unmittelbar aus seinen Bestandtheilen bereiten, so scheidet man es aus einer an Oelsäure sehr reichhaltigen Kaliseife, wie z. B. aus Hanf- oder Leinölseife, welche fast ganz aus ölsaurem Salz besteht, und nur einige Prozente margarinsaures Kali enthält.

Man behandelt die gut ausgetrocknete Seife mit absolutem kalten Alkohol, der nur das Oleat auflöst. Hierauf dampft man die Auflösung zu Trockne ab, und nimmt den Rückstand wieder in der möglichst kleinen Menge wasserfreien kalten Alkohols auf, um noch etwas margarinsaures Salz abzuscheiden. Das ölsaure Kali ist nun fast rein. Dampft

man die Weingeistlösung langsam ab, so erhält man dieses Salz zuweilen krystallisirt.

Das ölsaure Kali läßt sich auch auf andere Weise bereiten. Man löst die Seife in heißem Wasser auf und fügt noch viel Wasser hinzu, wodurch Bimargarat und auch Bistearat, wenn Talgsäure in der Seife existirt, abgeschieden wird, welche beiden man durch Filtriren von der Flüssigkeit trennt. Man dampft diese hierauf ab, und sättigt das freigewordene Kali durch Salzsäure; nun verdünnt man abermals mit vielem Wasser, filtrirt und wiederholt diese Behandlung so lange, als sich durch Zugabe eines großen Quantums Wasser noch eine perlmutterglänzende Substanz abscheidet. Um das zurückbleibende ölsaure Kali zu erhalten, dampft man die Auflösung ab, und fügt Chlorkalium hinzu, welches das Oleat vom Wasser scheidet. Man bringt dieß nun auf Fließpapier, preßt es aus und löst es in wasserfreiem Alkohol auf, um es vollends zu reinigen.

Das ölsaure Kali schmeckt bitter und zugleich alkalisch. Mit dem zweifachen Gewichte Wassers gemengt, schwillt es auf, und bildet eine durchsichtige Gallerte. Verdoppelt man diese Wassermenge noch, so erhält man eine syrupähnliche fadenziehende Masse. Ein noch größeres Wasserquantum trübt es nicht, aber es scheint, daß sich nach geraumer Zeit ein schleimiges saures Oleat daraus absetzt. Das Aetzkali oder ein lösliches Salz, welches das Kalioleat nicht zersetzen kann, scheidet diese Verbindung vom Wasser, welches sie aufgelöst erhält. In feuchter Luft schwillt es langsam auf, und drei Theile des Salzes absorbiren dann fünf Theile Wasser, bei 50° löst der Alkohol ein gleiches Gewicht ölsaures Kali auf, und wird beim Erkalten fest. Alkohol, welcher nur die Hälfte seines Gewichtes davon aufgelöst enthält, trübt sich bei 12° und hält 46,4 Th. des Salzes auf 100 Th. der Flüssigkeit zurück. Der Aether löst nur 3,43 Proz. in der Siedhitze davon auf, und trübt sich beim Erkalten nicht. Das doppelt-ölsaure Kali bildet eine gallertartige Masse, welche mit der fünfzehenfachen Menge Wassers gemengt werden kann, ohne weder aufgelöst, noch zersetzt zu werden. Es löst sich in Alkohol sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als

in der Wärme auf. Die Auflösung röthet das Lackmus, al-
lein die geröthete Flüssigkeit wird beim Zugießen einer hi-
reichenden Menge Wassers wieder blau, obgleich sich ke-
merklicher Niederschlag bildet.

Oelsaures Natron. Es riecht sehr wenig u-
schmeckt schwach alkalisch. Kaltes Wasser löst $\frac{1}{10}$ seines Ge-
wichts davon auf; eine größere Wassermenge fällt kein sa-
res Oleat daraus, wenigstens nicht in einem kurzen Ze-
raum.

Oelsaurer Baryt. Er ist geschmacklos und im Was-
ser unlöslich. Kochender Alkohol löst etwas davon auf. In
Oelsäure ist er löslich.

Oelsaure Magnesia bildet weiße, halb durchschei-
nende Körner, welche zwischen den Fingern erweichen.

Oelsaures Kupfer. Es ist grün und schmilzt schon
in der Sonnenwärme.

Oelsaures Blei. Das saure Salz ist bei 25° flüs-
sig, und bildet unterhalb dieser Temperatur eine leimartige
Masse. Der Alkohol löst in der Siedhitze etwas davon auf,
und setzt beim Erkalten ein Neutralsalz wieder ab. Terpen-
tinöl und Steinöl lösen es, so wie das neutrale Oleat auf.

Das neutrale Salz hält Wasser zurück, wenn es auf
nassem Wege bereitet worden. Es schmilzt zwischen 62 und
67°. Der Alkohol und Aether lösen es in der Kälte lang-
sam, in der Wärme aber schnell auf, ohne seine Neutralität
zu verändern.

Oleon. (Oléone.)

Bussy, Journ. de Pharmacie. XIX, 644.

3085. Behandelt man die Oelsäure, ebenso wie die bei-
den vorigen Säuren mit Kalk, so erhält man auch kohlen-
sauren Kalk als Rückstand, das übergegangene Produkt aber
ist eine flüssige Substanz, welche sogleich bei Beginn der
Operation sich zeigt. Sie setzt nur Spuren einer festen
Substanz ab. Diese Masse ist weder sauer noch läßt sie sich
verseifen, und scheint in Beziehung auf die Oelsäure das-
jenige zu seyn, was das Margaron und Stearon im Ver-
gleich mit den beiden vorigen Säuren sind. Da die Oel-

säure nur sehr schwierig rein zu erhalten ist, und das Oleon auch nicht leicht von den andern flüssigen Destillationsprodukten vollkommen rein abgeschieden werden kann, so war es bisher auch nicht wohl möglich, seine Zusammensetzung auszumitteln und das Verhältniß zu bestimmen, in welchem es zu der Oelsäure steht, aus welcher es hervorgeht. Der Analogie nach, darf man jedoch annehmen, daß seine Mischung der der Oelsäure entspricht, nachdem Kohlensäure von ihr abgezogen ist; und wenn man für die erstere die die Formel $C^{140}H^{120}O^{5}$ annimmt, so mußten die des Oleons $C^{136}H^{120}O$ oder $C^{140}H^{120}O^{5} - C^{4}O^{4}$ seyn.

Elaidin.

F. Boudet Ann. de Ch. et de Ph. L, 391.

3086. In den letztverflossenen Jahren suchte Boudet, Apotheker in Marseille, ein Mittel auf, um das Olivenöl von andern Fetten zu unterscheiden, und fand, daß das salpetersaure Quecksilber das Olivenöl schneller erstarren mache, als die aus Saamen gewonnenen Oele. Das Verfahren, die Oele auf diese Weise zu prüfen, wird weiter unten speziell beschrieben werden. Für jetzt wollen wir nur die Natur der Körper, welche bei dieser Reaction erzeugt werden, näher studiren. Nach Boudet wirkt das salpetersaure Quecksilber bloß in Folge der in ihm enthaltenen salpetrigen Säure, weshalb man auch statt dieses Salzes die salpetrige Säure selbst bei Bereitung dieser neuen, von ihm zuerst aufgefundenen Körper anwenden kann.

Bringt man Olivenöl in eine Digerirflasche, und giebt man drei Prozente seines Gewichtes salpetriger Säure hinzu, die mit neun Prozenten Salpetersäure von 38° gemischt worden, rührt nachher das Gemenge von Zeit zu Zeit um, so findet man, daß das Oel nach 70 Minuten so fest geworden ist, daß es in der Flasche beim Umstürzen unbeweglich bleibt. Nimmt man weniger Säure, so bedarf es zur Hervorbringung dieses Effektes einer langen Zeit; jedoch reicht $\frac{1}{100}$ salpetrige Säure hin, um das Starrwerden in 7 bis 8 Stunden zu bewirken.

in der Wärme auf. Die Auflösung röthet das Lackmus, allein die geröthete Flüssigkeit wird beim Zugießen einer hinreichenden Menge Wassers wieder blau, obgleich sich kein merklicher Niederschlag bildet.

Oelsaures Natron. Es riecht sehr wenig und schmeckt schwach alkalisch. Kaltes Wasser löst $\frac{1}{10}$ seines Gewichts davon auf; eine größere Wassermenge fällt kein saures Oleat daraus, wenigstens nicht in einem kurzen Zeitraum.

Oelsaurer Baryt. Er ist geschmacklos und im Wasser unlöslich. Kochender Alkohol löst etwas davon auf. In Oelsäure ist er löslich.

Oelsaure Magnesia bildet weiße, halb durchscheinende Körner, welche zwischen den Fingern erweichen.

Oelsaures Kupfer. Es ist grün und schmilzt schon in der Sonnenwärme.

Oelsaures Blei. Das saure Salz ist bei 25° flüssig, und bildet unterhalb dieser Temperatur eine leimartige Masse. Der Alkohol löst in der Siedhitze etwas davon auf, und setzt beim Erkalten ein Neutralsalz wieder ab. Terpentinöl und Steinöl lösen es, so wie das neutrale Oleat auf.

Das neutrale Salz hält Wasser zurück, wenn es auf nassem Wege bereitet worden. Es schmilzt zwischen 62 und 67°. Der Alkohol und Aether lösen es in der Kälte langsam, in der Wärme aber schnell auf, ohne seine Neutralität zu verändern.

Oleon. (Oléone.)

Bussy, Journ. de Pharmacie. XIX, 644.

3085. Behandelt man die Oelsäure, ebenso wie die beiden vorigen Säuren mit Kalk, so erhält man auch kohlensauren Kalk als Rückstand, das übergegangene Produkt aber ist eine flüssige Substanz, welche sogleich bei Beginn der Operation sich zeigt. Sie setzt nur Spuren einer festen Substanz ab. Diese Masse ist weder sauer noch läßt sie sich verseifen, und scheint in Beziehung auf die Oelsäure dasjenige zu seyn, was das Margaron und Stearon im Vergleich mit den beiden vorigen Säuren sind. Da die Oel-

säure nur sehr schwierig rein zu erhalten ist, und das Oleon auch nicht leicht von den andern flüssigen Destillationsprodukten vollkommen rein abgeschieden werden kann, so war es bisher auch nicht wohl möglich, seine Zusammensetzung auszumitteln und das Verhältniß zu bestimmen, in welchem es zu der Oelsäure steht, aus welcher es hervorgeht. Der Analogie nach, darf man jedoch annehmen, daß seine Mischung der der Oelsäure entspricht, nachdem Kohlensäure von ihr abgezogen ist; und wenn man für die erstere die die Formel $C^{140}H^{120}O^{5}$ annimmt, so mußten die des Oleons $C^{136}H^{120}O$ oder $C^{140}H^{120}O^{5} - C^{4}O^{4}$ seyn.

Elaidin.

F. Boudet Ann. de Ch. et de Ph. L, 391.

3086. In den letztverflossenen Jahren suchte Boudet, Apotheker in Marseille, ein Mittel auf, um das Olivenöl von andern Fetten zu unterscheiden, und fand, daß das salpetersaure Quecksilber das Olivenöl schneller erstarren mache, als die aus Saamen gewonnenen Oele. Das Verfahren, die Oele auf diese Weise zu prüfen, wird weiter unten speziell beschrieben werden. Für jetzt wollen wir nur die Natur der Körper, welche bei dieser Reaction erzeugt werden, näher studiren. Nach Boudet wirkt das salpetersaure Quecksilber bloß in Folge der in ihm enthaltenen salpetrigen Säure, weshalb man auch statt dieses Salzes die salpetrige Säure selbst bei Bereitung dieser neuen, von ihm zuerst aufgefundenen Körper anwenden kann.

Bringt man Olivenöl in eine Digerirflasche, und giebt man drei Prozente seines Gewichtes salpetriger Säure hinzu, die mit neun Prozenten Salpetersäure von 38° gemischt worden, rührt nachher das Gemenge von Zeit zu Zeit um, so findet man, daß das Oel nach 70 Minuten so fest geworden ist, daß es in der Flasche beim Umstürzen unbeweglich bleibt. Nimmt man weniger Säure, so bedarf es zur Hervorbringung dieses Effektes einer langen Zeit; jedoch reicht $\frac{1}{200}$ salpetrige Säure hin, um das Starrwerden in 7 bis 8 Stunden zu bewirken.

Hanföl, Leinöl, Nußöl, Mohn- und Buchecкernöl werde selbst nicht starr durch Zusatz eines Fünfzigstel salpetriger Säure welche mit drei Fünfzigstel Salpetersäure gemischt worden. Dagegen erstarren das Oliven-, Mandel-, Haselnuß- und Acajounußöl mehr oder minder schnell und liefern dasselbe Produkt, nämlich eine neue Fettsubstanz, welche Boudet Elaidin genannt hat.

Auch das Ricinusöl erstarrt, liefert aber ein eigenthümliches Produkt, welches weiter unten näher betrachtet werden soll. Das Repsöl ist noch nicht untersucht worden.

Diese starren Oele sind weiß oder gelblich, je nachdem man Untersalpetersäure (§. 312) oder salpetersaures Quecksilber anwendet. In beiden Fällen riechen sie nach gelber Pomade, und nach Verlauf von einigen Tagen zeigt sich an der Oberfläche eine Art weißer Efflorescenz, welche viel leichter als die Masse ist. Alkohol löst bei 36° sehr wenig davon auf, entzieht ihnen aber die eigenthümliche gelbe Farbe. Die durch Untersalpetersäure veränderten Oele wirken nicht auf das Lackmus; wenn sie aber durch Einwirkung des salpetersauren Quecksilbers erzeugt worden sind, so reagiren sie schwach sauer und zeigen einige besondere Eigenschaften, die den Verbindungen zukommen, welche die Untersalpetersäure in diesem letztern Reagenz begleiten.

Alle diese Eigenschaften besitzen die vier angeführten Arten gemeinschaftlich. Was die hier beschriebenen betrifft, so sind sie nur in dem Olivenöl nachgewiesen worden; jedoch darf man sie auch der Analogie nach, dem süßen Mandelöl, dem Haselnußöl und dem Acajounußöl beilegen.

Das durch salpetersaures Quecksilber starr gemachte Olivenöl reduzirt das Quecksilber; und nach einiger Zeit ändert sich seine gelbe Farbe in Grau. Erhitzt man das fest gewordene Olivenöl mit Weingeist, so wird es ganz weiß wie Schweinfett. Wird es zwischen Fließpapier ausgepreßt, so nimmt dieses etwas Oelsubstanz auf, und läßt Elaidin zurück.

3087. Das reine Elaidin wird weder durch Kali, noch durch Ammoniak und eben so wenig durch schwefelwasserstoffsaures Ammoniak gefärbt, was beweist, daß die durch dies

Th. Sauerstoff enthalten zu wasserhaltiger Säure; in den Neutralsalzen sind 100 Th. dieser Säure mit einer Orydmenge verbunden, welche 2,935 Sauerstoff enthält.

Elaidinsaure Salze. (Elaïdates). Boudet erhielt neutrales elaidinsaures Kali und Natron, indem er Elaidinsäure mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron zusammenbrachte, zur Trockne abdampfte, und den Rückstand mit heißem Alkohol behandelte, welcher nur das elaidinsaure Salz auflöste. Mittelst der wässerigen Auflösungen von elaidinsaurem Kali und Natron erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft die übrigen elaidinsauren Salze.

Elaidinsaures Natron. Es krystallisirt aus einer Alkohollösung in feineren und glänzenderen Blättchen als die Säure selbst. Aus seiner in der Wärme bereiteten wässerigen Auflösung scheidet es sich durch langsames Abdampfen in silberglänzenden Nadeln ab. Verdünnt man die Auflösung mit einer großen Menge Wassers, so trübt sie sich, wird alkalisch und setzt krystallinische Blättchen von doppelt elaidinsaurem Natron ab.

Das elaidinsaure Kali krystallisirt in zarten glänzenden Nadeln, und verhält sich übrigens wie das Natronsalz.

Die elaidinsaure Magnesia scheint im Wasser nicht löslich zu seyn, löst sich aber in Alkohol etwas auf.

Das elaidinsaure Blei ist etwas mehr löslich in Alkohol; ebenfalls aber unlöslich im Wasser. Das Quecksilbersalz ist etwas in Aether auflöslich.

Ricinustalgsäure.

Synon. Lat. Acidum ricinostearicum. Franz. Acide stéaroricinique, Acide margaritique.)

Bussy und Lecanu. Journ. de Pharm. XIII, 57.

3089. Die bisher beschriebenen Produkte gehören größtentheils den bekannten Oelen oder Fetten an; es giebt aber [illegible]en andere von geringerem Interesse, welche sich bilden, [illegible]nn man auf ähnliche Weise das Ricinusöl behandelt, das [illegible]ch diese Art von Reactionen, so wie durch seine Eigen-

Erhitzt man das Elaidin rasch in einer Glasretorte, so kommt es bald ins Kochen. Ein starker durchdringender Geruch ist bemerkbar; es entbindet sich Gas und man erhält in der Vorlage ein liquides Produkt, welches ungefähr die Hälfte des angewandten Elaidinvolums beträgt, und das beim Erkalten butterartige Konsistenz annimmt.

Dieses Produkt enthält Wasser, Essigsäure, ein flüchtiges stark riechendes Oel, ferner eine brenzlich-ölige Flüssigkeit und zeichnet sich besonders durch seinen Elaidinsäuregehalt aus.

Man scheidet diese Säure von den andern sie begleitenden Substanzen durch Waschen mit warmem Wasser, Auspressen zwischen Fließpapier und wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren mittelst Alkohol. Ist es rein dargestellt worden, so besitzt es dieselben Eigenschaften, wie die durch Einwirken der Alkalien auf Elaïdin erhaltene Elaidinsäure.

Die letzten Produkte der Destillation sind den ersten sehr ähnlich. Sie unterscheiden sich jedoch davon wesentlich durch ihre dunkelbraune Farbe, und indem sie nur sehr wenig Elaidinsäure noch enthalten; dagegen findet sich eine andere Säure darin, welche in kleinen, im Wasser löslichen Nadeln krystallisirt, durch essigsaures Blei gefällt wird, und alle Eigenschaften der Fettsäure besitzt. Am Boden der Retorte findet man noch einen kohligen Rückstand.

Elaidinsäure. (Acide claïdique.)

F. Boudet, Ann. de chim. et de phys. L, 406.

3088. Die Elaidinsäure schmilzt bei 44°, und mischt sich im flüssigen Zustand in allen Verhältnissen mit Aether und Alkohol. Aus der letzteren Auflösung krystallisirt sie in Blättchen, welche glänzender als alle die vorher erwähnten Fettsäuren sind. Sie destillirt über, ohne daß sie, dem größern Theile nach, eine Veränderung erleidet. Die kohlensauren Alkalien werden durch diese Säure vollständig zersetzt.

Nach Boudet's Versuchen verbinden sich 100 Theile wasserfreie Elaidinsäure mit 2,75 Th. Wasser, welche 2,538

Th. Sauerstoff enthalten zu wasserhaltiger Säure; in den Neutralsalzen sind 100 Th. dieser Säure mit einer Oxydmenge verbunden, welche 2,935 Sauerstoff enthält.

Elaidinsaure Salze. (Elaidates). Boudet erhielt neutrales elaidinsaures Kali und Natron, indem er Elaidinsäure mit überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron zusammenbrachte, zur Trockne abdampfte, und den Rückstand mit heißem Alkohol behandelte, welcher nur das elaidinsaure Salz auflöste. Mittelst der wässerigen Auflösungen von elaidinsaurem Kali und Natron erhält man durch doppelte Wahlverwandtschaft die übrigen elaidinsauren Salze.

Elaidinsaures Natron. Es krystallisirt aus einer Alkohollösung in feineren und glänzenderen Blättchen als die Säure selbst. Aus seiner in der Wärme bereiteten wässerigen Auflösung scheidet es sich durch langsames Abdampfen in silberglänzenden Nadeln ab. Verdünnt man die Auflösung mit einer großen Menge Wassers, so trübt sie sich, wird alkalisch und setzt krystallinische Blättchen von doppelt elaidinsaurem Natron ab.

Das elaidinsaure Kali krystallisirt in zarten glänzenden Nadeln, und verhält sich übrigens wie das Natronsalz.

Die elaidinsaure Magnesia scheint im Wasser nicht löslich zu seyn, löst sich aber in Alkohol etwas auf.

Das elaidinsaure Blei ist etwas mehr löslich in Alkohol; ebenfalls aber unlöslich im Wasser. Das Quecksilbersalz ist etwas in Aether auflöslich.

Ricinustalgsäure.

(Synon. Lat. Acidum ricinostearicum. Franz. Acide stéaroricinique, Acide margaritique.)

Bussy und Lecanu. Journ. de Pharm. XIII, 57.

3069. Die bisher beschriebenen Produkte gehören größtentheils den bekannten Oelen oder Fetten an; es giebt aber deren andere von geringerem Interesse, welche sich bilden, wenn man auf ähnliche Weise das Ricinusöl behandelt, das durch diese Art von Reactionen, so wie durch seine Eigen-

schaften in der großen Familie der Fettsubstanzen eine besondere Stelle einnimmt. Wir wollen nun das Verfahren beschreiben, welches zur Bereitung der verschiedenen Säuren angewendet wird, die das Ricinusöl liefert.

Man verseift 8 Th. Ricinusöl durch 2 Th. Kalihydrat, welches in 4 Th. Wasser aufgelöst ist. Erwärmt man das Gemenge, so verwandelt es sich in einigen Minuten in eine klebrige durchscheinende Masse, welche im Wasser vollkommen löslich ist. Diese Seife besitzt einen äußerst bittern Geschmack, der vielleicht von einem sehr scharfen Harz herrührt, welches Soubeiran aus dieser Ricinusölseife abgeschieden hat. Er fällt die Kaliseifenauflösung durch Chlorcalcium, und löst die erhaltene Kalkseife in kochendem Alkohol auf. Läßt man hierauf die Auflösung erkalten, so setzt sie einen Theil der Seife wieder ab; wird sie nun, nachdem sie filtrirt worden, zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, so löst dieser nur das Harz davon auf. Bussy u. Lecanu haben in dieser Seife drei verschiedene fettige Säuren gefunden, welche man durch Sättigung der Basis mit Salzsäure mit einander gemengt erhält; man würde diese Säuren offenbar viel reiner erhalten, wenn man sich zu deren Bereitung statt der Kaliseife der von Harz gereinigten Kalkseife bediente.

Das aus den drei Säuren bestehende Gemenge bildet ein röthlich gelbes Oel, das bei 18° oder 15° eine sehr kleine Menge einer starren Substanz absetzt, welche Ricinustalgsäure ist. Man preßt diese zwischen Fließpapier aus, löst sie dann in kochendem Alkohol auf, und läßt sie daraus durch Erkalten der Lösung krystallisiren; sie erscheint dann in perlmutterglänzenden Schuppen.

Die Ricinustalgsäure schmelzt noch etwas unter 130° und zersetzt sich theilweise bei der Destillation. Die Verbindungen derselben mit Basen haben große Aehnlichkeit mit den Salzen der bereits abgehandelten fettigen Säuren.

Die ricinustalgsaure Magnesia ist im Alkohol unlöslich.

Bussy und Lecanu haben in der wasserhaltigen Ricinustalgsäure 70,5 Kohlenstoff, 10,91 Wasserstoff und 18,59 Sauerstoff gefunden.

Ricinussäure.

Synon. Lat. Acidum ricinicum. Franz. Acide ricinique.

Bussy u. Lecanu, Journ. de Pharm. XIII, 57.

3090. Die Ricinussäure schmilzt bei 22° und destillirt bei einer etwas höheren Temperatur. Sie ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol und Aether leicht auf; diese Auflösungen röthen die Lackmustinctur stark. Bei 12° löst 1 Th. Alkohol 3 Theile Ricinussäure auf. Diese Auflösung wird durch Wasser getrübt, in der Siedhitze aber wird sie wieder wasserhell, wenigstens wenn die zugegeben Wassermenge nicht allzugroß war.

Will man diese Säure darstellen, so destillirt man die ölige Substanz, welche nach Abscheidung der Krystalle von Ricinustalgsäure zurückbleibt, bis der dritte Theil der Flüssigkeit übergegangen ist. Das destillirte Produkt besteht hauptsächlich aus Ricinussäure, diese ist aber noch mit Ricinusölsäure gemengt, von welcher man sie durch Auspressen zwischen Fließpapier trennt. Die erstere bleibt dann als perlmutterglänzende Fettmasse zurück,

Die Ricinussäure besteht aus 73,59 Kohlenstoff, 9,86 Wasserstoff und 16,58 Sauerstoff.

Ricinussaure Salze oder Ricinate (Ricinates). Das ricinussaure Kali, Natron und Ammoniak sind im Wasser und Alkohol löslich. Ihre wäßrige Auflösung liefern mit Chlorcalcium und Chlormagnesium käsige Niederschläge.

Die ricinussaure Magnesia ist im Alkohol löslich, aus welchem sie in perlmutterglänzenden Nadeln wieder krystallisirt. Sie löst sich darin selbst mit einem Ueberschuß von Basis auf, und die Auflösung reagirt dann alkalisch auf die Pflanzenfarben.

Auch das neutrale und basische ricinussaure Blei löst sich in Alkohol auf.

Ricinusölsäure.

Synon. Lat. Acidum ricino-oleosum. Franz. Acide oléoricinique, Acide élaïodique.

Zugabe einer hinreichenden Menge Kochsalzes zersetzt und schwimmt dann auf der Flüssigkeit, die nun durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird.

Hat man diese Seife unter Erwärmung in einer großen Menge Wasser aufgelöst, und gießt nun einen Ueberschuß von Salzsäure hinzu, so zersetzt sich dieselbe und liefert eine fettigsaure Substanz, welche beim Erkalten eine krystallinische Masse bildet.

Erhitzt man das Palmin in einer Glasretorte, so schmilzt es bald, vergrößert sein Volum, und fängt an zu kochen; es entwickelt Gase, Wasserdampf und ein bräunliches, stark nach dem flüssigen Oel riechendes Fett, das bei gewöhnlicher Temperatur liquid ist, und ungefähr die Hälfte des angwandten Oels beträgt.

Die Destillation hört auf, wenn sie diesen Punkt erreicht hat; der noch in der Retorte befindliche Rückstand bläht sich dann plötzlich auf, ohne daß man es verhindern könnte, und erfüllt den ganzen Retortenhals. Diese dem Ansehen nach harzige Substanz ist derjenigen sehr ähnlich, welche sich im gleichen Zeitpunkt und auf dieselbe Weise, bei der Destillation des Ricinusöls bildet, und unterscheidet sich nur dadurch, daß sie statt der schönen goldgelben Farbe, welche letztere besitzt, braunroth gefärbt ist.

Das Destillationsprodukt ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und beträgt ungefähr die Hälfte der angewendeten Menge von Palmin. Wird es aufs Neue mit Wasser destillirt, so liefert es ungefähr den dritten Theil des Gewichts an flüchtigem riechendem Oel, und läßt als Rückstand ein festes sehr saures Oel, welches in jedem Verhältniß in Alkohol löslich ist, von schwacher Aetzkalilösung aufgenommen wird und bei 0° liquid ist.

Reibt man dieses Oel in der Kälte mit einem Zehentel seines Gewichtes gebrannter Magnesia zusammen, so verbindet es sich schnell mit derselben, unter Wärmeentwickelung, während die Masse dick und hart, spröde und durchsichtig wird. Diese Magnesiaverbindung löst sich leicht in Alkohol auf, wodurch es in zwei Theile zerfällt, von denen der eine leichter löslich als der andere ist.

Zersetzt man den weniger löslichen Antheil durch verdünnte Schwefelsäure, so erhält man eine ölige Substanz, welche bei 0° noch flüssig ist; sie gerinnt nur leicht und liefert etwas feste Substanz, aber so wenig, daß diese nur einen äußerst kleinen Theil des angewandten Gewichtes Palmin beträgt.

Obgleich also unter Einwirkung der Alkalien das Palmin sich unmittelbar in Palminsäure verwandelt, welche bei 50° schmilzt, und obschon diese Säure sogar großentheils unverändert überdestillirt, so scheint es doch gewiß zu seyn, daß das Palmin durch Destillation keine Palminsäure giebt. Es ist daher eine genauere Untersuchung der durch Destillation des Palmins erzeugten Säure nöthig. Vielleicht ist diese identisch mit der Ricinusölsäure.

Palminsäure. (Acide palmique.)

3093. Man bereitet die Palminsäure aus dem Palmin auf dieselbe Weise wie die Elaidinsäure aus Elaidin. Sie ist jedoch viel schwieriger krystallinisch herzustellen, und zuweilen scheidet sich die weingeistige Lösung desselben in eine obenauf schwimmende ölige Flüssigkeit, welche erstarrt, und in eine darunter befindliche Auflösung, welche mehr oder minder regelmäßige Krystalle liefert.

Sie bildet seidenglänzende Nadeln, welche bei 50° schmelzen; bei dieser Temperatur vereinigt sie sich mit Alkohol und Aether in jedem Verhältniß. Bei der Destillation geht sie zum Theil unzersetzt über, der zersetzte Antheil aber liefert eine brenzlich ölige Substanz, hinterläßt einen kohligen Rückstand, und verbreitet denselben Geruch, den man bei der Destillation des Ricinusöles wahrnimmt.

In 100 Th. wasserhaltiger Palminsäure beträgt der Sauerstoff des Wassers 3,4 Th. und kommt also dem Sauerstoffgehalt der Basis in den neutralen palminsauren Salzen ganz gleich.

Palminsaure Salze oder Palmate. (Palmates). Diese Salze werden wie die elaidinsauren Salze bereitet. Das neutrale palminsaure Natron reagirt auf die Pflanzen-

farben alkalisch; eine heiß bereitete weingeistige Auflösung erstarrt beim Erkalten, ohne Krystalle zu liefern; auch krystallisirt die wässerige Auflösung nicht. Durch wenig Wasser wird das Salz zersetzt, und bildet ein in Alkohol lösliches saures Salz, welches in Nadeln krystallisirt.

Die palminsaure Magnesia ist in Alkohol löslich, besonders wenn man diesen erwärmt; beim Erkalten setzen sich aus der Auflösung kleine Blättchen ab, welche noch unter 100° schmelzen.

Das palminsaure Kupfer ist schön grün und löst sich etwas in kochendem Alkohol auf, wirkt aber dieser längere Zeit darauf ein, so zersetzt sich das Salz endlich in Säure, die sich darin auflöst und in braunes Oxyd, welches sich präzipitirt.

Das palminsaure Blei löst sich in kochendem Alkohol leicht auf und die gesättigte Auflösung erstarrt beim Erkalten zu einer durchsichtigen Gallerte. Die verdünnte Auflösung setzt seidenglänzende Nadeln ab.

Das palminsaure Silber ist im Wasser und Alkohol unlöslich, löst sich aber in Ammoniak auf.

Roccellsäure.

Synon. Lat. Acidum roccellicum. Franz. Acide roccellique.

Heeren, Schw. Seidels J. LIX, 346. Liebig Poggend. Ann. XXI, 31.

3094. Diese Säure ist starr; wird sie geschmolzen, so bildet sie bei 122° wieder eine krystallinische Masse. Im kalten und warmen Wasser ist sie unlöslich. Sie löst sich dagegen in weniger als dem doppelten Gewichte kochenden Alkohols, und krystallisirt beim Erkalten in kurzen Nadeln. Auch im Schwefeläther ist sie sehr löslich und krystallisirt daraus wieder in zarten Krystallen, welche sich bei mikroscopischer Betrachtung als kleine viereckige Tafeln darstellen, und beim Schmelzen kein Wasser abgeben; durch Destillation wird die Roccellsäure zum Theil zersetzt. In hinreichend ho-

r Temperatur entzündet sie sich und brennt gleich den Fett-
bstanzen.

Heeren entdeckte die Roccellsäure in einer Flechte, der
occella tinctoria, woraus die Orseille oder das Lackmus
reitet wird. Um sie darzustellen, zieht man diese Flechte
rch konzentrirtes Ammoniak aus, verdünnt die Auflösung
d mischt sie mit aufgelöstem Chlorcalcium; der sich bildende
iederschlag wird dann ausgewaschen und durch Salzsäure
rsetzt. Man löst ihn nachher in Schwefeläther auf und
hält so die Roccellsäure vollkommen rein. Nach Liebigs
nalyse wäre diese Säure zusammengesetzt aus:

32 At. Kohlenstoff	— 1299,48	oder	68,42
32 At. Wasserstoff	— 199,68		10,53
4 At. Sauerstoff	— 400,00		21,05
1 At. wasserfreie Roccellsäure	1899,16		100,00

Da Liebig aber dafür hält, daß sie eigentlich aus

32 At. Kohlenstoff	— 1223,04	oder	67,60
32 At. Wasserstoff	— 187,50		10,35
4 At. Sauerstoff	— 400,00		22,05
1 At. Säure	— 1810,54		100,00

estehe, so geht daraus hervor, daß diese Analyse noch nicht
als zuverlässig genau betrachtet werden kann, sondern noch
wiederholt werden muß.

Roccellsaure Salze oder Roccellate (Roccellates). Diese Salze haben große Aehnlichkeit mit den Seifen. Die Auflösungen von roccellsaurem Kali und Ammoniak schäumen beim Schütteln. Die Roccellsäure in den neutralen Roccellaten enthält viermal so viel Sauerstoff, als die dadurch neutralisirte Basis.

Roccellsaures Kali. Dieses Salz krystallisirt in dünnen Blättchen und ist im Wasser leicht löslich.

Roccellsaurer Kalk. Er bildet einen weißen im Wasser unlöslichen Niederschlag, und scheint weder einen Ueberschuß von Basis noch von Säure aufnehmen zu können.

Kastaniensäure oder Aesculinsäure. (Acide esculique.)

Fremy, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3096. Behandelt man die pulverisirten Roßkastanien mit Alkohol von 36°, so erhält man durch Abdampfen desselben eine blaßgelbe klebrige Masse, welche sich zuweilen in Flocken aus dem Alkohol absetzt. Diese Substanz gleicht derjenigen sehr, welche Bussy aus der ägyptischen Seifenwurzel dargestellt und Saponin genannt hat.

Fremy hat gezeigt, daß man aus diesen beiden Saponinvarietäten eine eigenthümliche Säure abscheiden kann.

Das Saponin der Kastanien und das der Seifenwurzel unterscheiden sich übrigens von einander, allein nicht wesentlich.

Behandelt man das Kastaniensaponin oder das der Seifenwurzel mit Säuren in der Kälte, so erzeugt sich nichts, erhitzt man aber die Flüssigkeit bis 90 oder 100°, so fällt sogleich eine weiße Substanz nieder, welche Kastaniensäure ist.

Behandelt man das Kastaniensaponin mit kochendem Kali im Ueberschusse, so erhält man eine Verbindung des Kali mit Färbestoff, während sich auch Kastaniensäure bildet, die gleichfalls mit dem Kali sich vereinigt. Die Verbindung des Farbstoffs mit Kali ist im schwachen Alkohol unlöslich, dagegen löst sich das kastaniensaure Kali darin auf. Behandelt man das kastaniensaure Kali mit einer Säure, in der Kälte, so wird die Kastaniensäure sogleich gefällt.

Diese Säure ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in Alkohol auf, und setzt sich daraus wieder in krystallinischen Körnern ab.

Durch trockne Destillation läßt sich daraus kein besonders Produkt erzeugen. Sie löst sich in heißer Salpetersäure auf, wobei salpetrige Säure sich entbindet, und verwandelt sich in ein gelbes Harz. Die in diesem Harze stets noch vorhandene Salpetersäure macht es sehr schwierig, die zwischen ihm und der Kastaniensäure stattfindende Mischungsverschiedenheit genauer zu bestimmen. Dieses Harz löst sich leicht in Kali auf, fällt man es aber aus dieser Auflösung,

wieder durch eine Säure, so hält es noch Stickstoff zurück. Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

104 At. Kohlensäure	3979,04	oder	57,19
92 At. Wasserstoff	575,0		8,27
24 At. Sauerstoff	2400,0		34,54
1 At. Kastaniensäure	6954,04		100,00

Man ersieht hieraus, daß die Sättigungscapacität der Kastaniensäure sehr gering ist, dieß stimmt aber mit allen ihren Eigenschaften überein, denn die kastaniensauren Salze werden durch Kohlensäure zersetzt, was eine äusserst schwache Verwandtschaft zu den Basen beurkundet.

Das kastaniensaure Kali, Natron und Ammoniak sind so leicht löslich im Wasser, daß sie nicht einmal krystallisiren, und daher nur in Gallertform erhalten werden können. In Alkohol von 40° sind sie unlöslich; dagegen krystallisiren sie aus einem Alkohol von 20° in schönen perlmutterglänzenden Schüppchen. Diese Salze sind sauer; die übrigen Aesculate sind alle im Wasser unlöslich, lösen sich aber sämmtlich in schwachem Alkohol auf, aus welchem sie wieder heraus krystallisiren.

Die Kastaniensäure und das Saponin haben einige Aehnlichkeit mit einer in der Sassaparill aufgefundenen eigenthümlichen Substanz, dem Sassaparin.

Saponin. (Saponine)

Bucholz, dessen Taschenbuch f. S. 1811. 33. Henry und Plisson, Journal de Pharm. XIV, 249. Bussy, ebend. XIX, 1. Blei, Trommsdorff N. J. XXIV, St. 1. S. 95.

3096. Die Kenntnisse, welche wir über diese Substanz haben, sind noch mangelhaft; und es ist deshalb auch schwierig, ihr die rechte Stelle im Systeme der organischen Chemie anzuweisen. Aus diesem Grunde beschreiben wir sie hier zunächst der Säure, welche aus ihr erzeugt wird. Bussy hat das Saponin aus der ägyptischen oder levantischen Seifenwurzel ausgeschieden, welche man als die Wurzel der gypsophila struthium betrachtet; Bucholz hat einen ähnlichen

Körper aus der offizinellen Seifenwurzel erhalten, un Henry und Boutron fanden dieselbe Substanz in de Rinde der Quillaja saponaria; endlich hat Fremy si auch in den Roßkastanien gefunden. Man darf daher wol annehmen, daß das Saponin eine in der Pflanzenwelt we verbreitete Substanz ist.

Bussy behandelt, um dasselbe darzustellen, die ägyp tische pulverisirte Seifenwurzel durch kochenden Alkohol vo 36°. Man erhält diesen einige Minuten lang kochend, filtrir dann und läßt die Flüssigkeit erkalten. Das Saponin fäl nun zum Theil nieder und wird durch Filtriren auf eine Leinentuch von der Auflösung geschieden. Wird der Alkoh abgedampft, so erhält man einen Extract, den man wie di Wurzel behandelt, und der dann ein neues Quantum Sa ponin liefert.

Diese Substanz ist weiß, krystallisirt nicht, läßt si leicht zerreiben, und hat einen andauernd scharfen und st chenden Geschmack. Das Pulver desselben erregt stark Nießen. Im Wasser ist sie in jedem Verhältniß löslich; di Auflösung ist anfangs trübe, wird aber später durch wieder holtes Filtriren klar; beim Schütteln schäumt sie sehr star selbst wenn sie nur ein Tausendtel Saponin enthält.

Zu gleichem Gewicht im Wasser aufgelöst bildet damit keinen so dicken Schleim als das Gummi; wird zur Trockne abgedampft, so bleibt ein glänzender Firniß zu rück, der sich leicht vom Gefäße ablöst und pulverisiren läß Der schwache Alkohol nimmt das Saponin in jedem Verhäl niß auf, während der reine kochende Alkohol nur fünf Pr zente davon auflöst. Der Aether wirkt nicht darauf ein, un entzieht ihm bloß das zufällig damit gemengte Fett, un zwar indem man die Wurzel selbst oder das Saponin da mit behandelt.

Der Destillation unterworfen bläht es sich auf, wi schwarz und giebt viel saures brenzliches Oel. An der Lu brennt es, bläht sich gleichfalls auf und verbreitet einen ar matischen Geruch.

Nach Fremy wird es durch Kochen mit Säuren in K staniensäure verwandelt. Nach Bussy wird es durch k

hende Salpetersäure unter Entwickelung rother Dämpfe angegriffen, indem sich ein gelbes Harz, Schleimsäure und Oxalsäure bildet.

Die kochenden Alkalien verwandeln es nach Fremy in kastaniensaure Salze; dagegen wirken nach Bussy die schwachen alkalischen Auflösungen in der Kälte nicht darauf ein; das Barytwasser macht jedoch eine Ausnahme hiervon, und giebt in den konzentrirten Auflösungen des Saponins einen weißen Niederschlag.

Das neutrale essigsaure Blei trübt dessen Auflösungen nicht, allein mit dem basischen Bleiacetat liefern sie einen weißen käsigen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Saponins wieder auflöst. Nach Bussy besteht es aus

104 At. Kohlenstoff	.	3974,8	oder 51,3
92 At. Wasserstoff	. .	575,0	7,4
32 At. Sauerstoff	. .	3200,0	41,3
		7749,8	100,0

Es fand derselbe Chemiker, als er die neutrale Verbindung von Bleioxyd und Saponin, die durch vorsichtiges Eingießen vom basischem Bleiacetat in eine Saponinauflösung erhalten worden, analysirte, daß sie in 100 Theilen 72,8 Saponin und 27,2 Bleioxyd enthalte, wodurch das Atomgewicht des Saponins sich auf 3730 berechnet. Da diese Zahl fast gerade die Hälfte der vorigen ist, so vermuthe ich, daß die nachstehenden Formeln sowohl für die Kastaniensäure als für das Saponin vorzuziehen sind; nämlich

Saponin . . . $C^{52}H^{46}O^{16}$

Kastaniensäure . $C^{52}H^{46}O^{12}$

Die von Fremy für neutral gehaltenen Aesculate würden dann saure Salze seyn.

Kapitel V.

Fixe ternäre Säuren.

3058. Die in diesem Kapitel zusammengestellten Säuren sind weder an freier Luft noch im luftleeren Raume flüchtig. Sie zersetzen sich gewöhnlich in der Hitze, liefern dann neue Säuren, welche Brenzsäuren genannt werden, und die beständiger sind als diejenigen, aus welchen sie erzeugt werden. Erhitzt man sie mit einem Ueberschuß von Kalihydrat, so verwandeln sie sich in sauerkleesaures und essigsaures Kali.

Fast alle diese Säuren sind starr, im Wasser löslich und krystallisirbar. Im Allgemeinen enthalten sie wenig Wasserstoff dagegen aber viel Sauerstoff.

Eine Menge dieser Säuren finden sich in vielerlei Früchten und verdienen eine besondere Beobachtung, weil man sehr wichtige Anwendung von ihnen macht.

Wir zählen hier diese Säuren, so wie diejenigen, welche aus ihnen erst erzeugt werden, alle auf.

Weinsteinsäure
Paraweinsteinsäure
Brenzweinsteinsäure

Zitronensäure
Brenzzitronensäure
Aepfelsäure
Malealsäure
Paramalealsäure

Mekonsäure
Brenzmekonsäure
Metamekonsäure

Gerbsäure
Gallussäure
Brenzgallussäure
Metagallussäure

Chinasäure
Brenzchinasäure

Oxalwasserstoffsäure
Gallertsäure
Humussäure

Weinsteinsäure.

Synon. Weinsäure, wesentliches Weinsteinsalz. Lat. Acidum tartaricum, Sal essentiale tartari. Franz. Acide tartarique s. tartrique.

Retzius und Scheele, Crell's chem. Journ. II, 179. Richter, dessen neuere Gegenst. der Chem. VI, 30. Thenard, Scherer J. VIII, 650. Destouches, Ann. de Chim. LXI, 180 u. LXII, 31. Henry, ebend. LXXII, 309. Figuier, ebendas. LXXXI, 198. Vogel, Schw. J. XVIII, 189. Osann, Kastn. Arch. III, 204 und 260; V, 107. Fabroni, Ann. de Ch. et Ph. XXV, 9. Rose, Ann. de Ch. et de Ph. XXII, 356. Gerber, Brandes Arch. XXVI, 74. Funke, ebend. XXVI, 83. Berzelius, Pogg. Ann. XIX, 305. 324. Dulk, Schw. u. Jahrb. d. Ch. u. Ph. LXIV, 180. Pelouze, Pogg. Ann. XXVI, 210 u. Gay-Lussac Ann. de Ch. et Ph. III, 281. Robiquet Journ. de Pharm. IX, 330. Soubeiran, ebendas. X, 305. Poutet, ebendas. X, 246. Desfosses, Bullet. de Pharm. XV, 613.

3098. Die Weinsteinsäure findet sich zuweilen ganz frei in der Natur, gewöhnlich aber doch als saures weinsteinsaures Kali oder als neutraler weinsteinsaurer Kalk. Sie kommt in verschiedenen Früchten und besonders in den Weintrauben vor, welche so viel doppeltweinsteinsaures Kali enthalten, daß man dasselbe zur technischen Benutzung in großen Massen daraus gewinnt. Da dieses Salz in Wasser, welches ein merkliches Quantum Weingeist enthält, unlöslich ist, so setzt es sich aus den Weinen mit etwas weinsteinsaurem Kalk und Farbstoff in Krystallen ab; dieß ist dann der rohe Weinstein. Die darin enthaltene Weinsteinsäure besteht aus:

8 At. Kohlenstoff . .	305,76	oder 36,81	100,0
4 At. Wasserstoff .	24,96	3,01	
5 At. Sauerstoff .	500,00	60,18	
1 At. wasserfr. Weinsteins.	830,72	88,00	100,0
2 At. Wasser . . .	112,48	12,00	
1 At. krystall. Weinsteins.	943,20		

Es ist kein Unterschied zwischen krystallisirter und ausgetrockneter Säure, denn sie nimmt beim Krystallisiren nur zwei Atome Wasser auf, die ihr nicht anders wieder entzo-

gen werden können, als wenn man sie mit einer Basis verbindet.

Die Weinsteinsäure krystallisirt nach Peclet in sechsseitigen Säulen, an welchen je zwei Seiten parallel sind, und die sich in eine dreiseitige Pyramide endigen. Die vier größern stumpfen Winkel haben 129° und die beiden kleinern 102°. Die Neigungswinkel der Pyramide sind 102½°, 122° und 125°. Krystallisirt sie langsam, so werden zwei gegenüber liegende Seiten so groß, daß der Krystall eine Tafel zu seyn scheint. Die Weinsteinsäure ist an der Luft unveränderlich, schmeckt sehr sauer und reagirt äußerst stark auf das Lackmus. Kaltes Wasser löst die anderthalbfache, kochendes Wasser aber die doppelte Gewichtsmenge davon auf. Die Auflösung zersetzt sich nach und nach an der Luft, überzieht sich mit Schimmel und giebt Essigsäure. Auch in Alkohol ist sie löslich, jedoch in geringerer Menge, und krystallisirt daraus regelmäßiger, als aus der wässerigen Auflösung. In 100 Theilen einer Auflösung von Weinsteinsäure ändert sich der Gehalt an krystallisirter Säure, je nach dem spezifischen Gewicht in folgendem Verhältniß.

Spec. Gewicht.	Säuregehalt in 100 Th. Auflösung.	Spec. Gew.	Säuregehalt in 100 Th. Auflösung.
1,008	1,63	1,160	32,06
1,023	5,00	1,174	34,24
1,040	9,06	1,200	39,04
1,068	14,28	1,208	40,00
1,080	17,45	1,240	46,03
1,109	22,27	1,274	51,42
1,120	24,98	1,280	52,59
1,122	25,00	1,320	58,75
1,155	30,76	1,360	64,56

Bei mäßiger Erwärmung schmilzt die Weinsteinsäure und ändert sich, wenn man die Hitze nicht steigert, dergestalt um, daß sie mit Kalk ein lösliches Salz bildet, während der gewöhnliche weinsteinsaure Kalk fast ganz unlöslich ist. Sie nimmt übrigens ihren ursprünglichen Zustand wieder an, wenn man sie mit einer kräftigen Basis verbindet. Erhitzt man diese Säure noch stärker, so bläht sie sich auf, erleidet

eine Zersetzung und riecht nach verbranntem Zucker. Sie liefert ein brenzliches Liquidum, welches Essigsäure, brenzliche Weinsteinsäure, eine ölige Substanz und geistige Flüssigkeit enthält, die Aehnlichkeit mit Brenzessiggeist hat. Auch Gase entwickeln sich, die ein Gemenge aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas sind; als Rückstand verbleibt Kohle.

Durch Einwirkung der Salpetersäure verwandelt sich die Weinsteinsäure in Sauerkleesäure; Schwefelsäure erzeugt aus ihr Essigsäure, zugleich aber noch andere Nebenprodukte, wie Kohlensäure, schwefelige Säure und Kohlenoxyd. Läßt man ein Gemenge von Schwefelsäure und Braunstein in der Hitze auf sie einwirken, so erhält man Ameisensäure und Kohlensäure. Aetzkali zerstört sie bei 200° und verwandelt sie in essigsaures und oxalsaures Kali, wie Gay-Lussacs Versuche bewiesen haben. Hierbei reagiren bloß die Bestandtheile in der Säure auf einander, und geben ein halbes Atom wasserhaltige Essigsäure und ein Atom oxalsaures Kali, wie dieß in folgender Formel ausgedrückt ist:

$$C^{16}H^{8}O^{10} = C^{8}H^{6}O^{3},H^{2}O + 2\,C^{4}O^{6}$$

Es entbindet sich bei dieser einfachen Reaction kein Gas; es bedarf übrigens nur einer Hitze von 200° und ein Kaliquantum, welches doppelt so groß ist als das, welches zur Sättigung der angewandten Säuremenge erforderlich wäre.

Die Weinsteinsäure giebt mit Kalk-, Baryt-, und Strontianwasser, so wie mit essigsaurem Blei weiße Niederschläge, welche sich in einem Ueberschuß der Säure wieder auflösen. Sie kann die Salze, welche Mineralsäuren enthalten, nicht zersetzen, außer wenn unlösliche Niederschläge von doppeltweinsteinsauren Salzen sich bilden können. Dieß findet z. B. statt, wenn man Weinsteinsäure in konzentrirte Kaliauflösungen gießt.

Die Weinsteinsäure kann sich mit andern schwachen Säuren vereinigen, mit welchen sie sehr leicht lösliche Verbindungen bildet. So löst sie z. B. die Titansäure auf, und bildet mit Borsäure eine zerfließliche Verbindung, welche aber schon durch vieles Wasser wieder zersetzt werden kann,

3099. Man stellt die Weinsteinsäure aus dem doppelt-weinsteinsauren Kali dar, welches unter dem Namen gereinigter Weinstein oder Cremor tartari bekannt ist. Man erhitzt Wasser in einem Kessel und giebt ungefähr einen Theil gestoßenen Weinstein zu 10 Theilen Wasser. Hierauf rührt man Kreide in die Flüssigkeit, und zwar, indem man sie, der gleichmäßigen Vertheilung wegen, durch ein Sieb hineinfallen läßt. Es entsteht nun von der sich entwickelnden Kohlensäure ein starkes Aufbrausen, woran man erkennt, wie viel Kreidezusatz erforderlich ist. Man hat 1 Theil Kreide zu vier Theilen Weinstein nöthig. Es bildet sich ein Niederschlag von weinsteinsaurem Kalk, während neutrales Kalitartrat aufgelöst bleibt. Um auch dieses zu zersetzen, wendet man Chlorcalcium an; es bildet sich wiederum ein Niederschlag von Kalktartrat, welcher mit dem vorigen vereinigt und mit Schwefelsäure behandelt wird, welche sich des Kalkes bemächtigt und die Weinsteinsäure frei macht.

Dessosses versuchte diese Bereitung ökonomischer zu machen. Er nimmt ein Atom Weinstein, löst ihn in kochendem Wasser auf und giebt ein Atom Kreide hinzu, wodurch ein Atom Kalktartrat niederfällt, während ein Atom Kalitartrat aufgelöst bleibt.

Der gesammelte weinsteinsaure Kalk wird nun mit einem Atom Schwefelsäure zusammengebracht, wodurch ein Atom schwefelsaurer Kalk gebildet, und ein Atom Weinsteinsäure frei wird. Man süßt das Gemenge aus, um alle Weinsteinsäure daraus abzuscheiden.

Hierauf bringt man das bei diesen beiden Operationen erhaltene neutrale weinsteinsaure Kali, so wie den Gyps miteinander in Berührung und kocht das Gemenge einige Minuten lang. Man erhält nun schwefelsaures Kali und weinsteinsauren Kalk. Letzterer wird ausgesüßt, und wieder durch ein Atom Schwefelsäure zersetzt. Die aufgelöste Weinsteinsäure wird dann vereinigt und abgedampft. Sie krystallisirt [illegible], wenn die Auflösungen auf dem Aräometer 36 bis 38° [illegible], und ziemlich zähflüssig sind. Die Krystallisation geht [illegible] vor sich in einem geheizten Raum, als in der Kälte. man reinigt die erhaltene Säure durch wiederholtes Um-

krystallisiren. Die ersten Anschüsse liefern deutlicher ausgebildete und größere Krystalle. Durch etwas Thierkohle kann sie vollkommen so rein und farblos dargestellt werden, wie sie jetzt im Handel vorkommt. Man muß zu dem Ende aber thierische Kohle anwenden, welche zuvor mit Salzsäure ausgewaschen worden.

In den Laboratorien kann man zur Darstellung dieser Säure auch weinsteinsaures Blei anwenden, indem man durch die in Wasser aufgeschlämmte Masse, Schwefelwasserstoffgas leitet.

Die Weinsteinsäure wird in den Kattundruckereien angewendet. Man ersetzt zuweilen die Zitronensäure durch sie bei Bereitung von limonadeähnlichen Getränken. Auch in der Medizin wird sie angewendet. In den Laboratorien wird sie als Reagens zur Entdeckung des Kali's gebraucht, oder um die Fällung gewisser Oxyde, wie z. B. des Antimonoxyds, der Titansäure u. s. w. zu verhindern.

3100. Weinsteinsaure Salze oder Tartrate. (Tartrates) Die basischen Metalloxyde erfordern zu ihrer Sättigung eine Menge Weinsteinsäure, die genau fünfmal mehr Sauerstoff enthält als die Basis. Die sauren Tartrate enthalten gewöhnlich die doppelte Menge Säure. Die weinsteinsauren Salze verbinden sich untereinander gerne zu Doppelsalzen. Diese Doppelsalze sind entweder neutral oder basisch, und fast alle auflöslich, wenn sie Kali oder Natron enthalten. Sie scheinen zuweilen mehrere Antheile überschüssiger Basis aufnehmen zu können, jedoch in denjenigen Salzen, welche zwei Theile Basis enthalten und die sich äußerst leicht bilden, und am genauesten bereits untersucht sind, verhält sich der Sauerstoffgehalt beider Basen zu dem der Säure wie 2 : 5.

Die sauern Tartrate von Kali, Natron und Ammoniak sind minder löslich im Wasser, als die neutralen. Alle übrigen weinsteinsauren Salze werden durch einen Säureüberschuß auflöslich. Die starken Basen, mit Ausnahme derjenigen, deren Carbonate löslich sind, bilden im Wasser unlöslich[illegible] oder mindestens doch wenig lösliche Tartrate. Die

Weinsteinsäure bildet dagegen sehr leichtlösliche Doppelsalze mit den indifferenten und selbst mit den sauren Oxyden.

Die Borsäure und der Borax steigern die Löslichkeit des Weinsteins bedeutend, und üben auch einen Einfluß auf das weinsteinsaure Natron, so wie auf andere Tartrate.

Die Tartrate zersetzen sich leicht im Feuer; es entbindet sich dabei Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Kohlenoxyd; als Destillat erhält man Wasser und eine ölige Substanz, während im Rückstand entweder kohlensaure Salze, Oxyde oder selbst Metalle und Kohle verbleiben, je nach Beschaffenheit der angewandten weinsteinsauren Salze. Enthielt das Salz einen Säureüberschuß, so verbreitet es einen dem verbrannten Zucker ähnlichen Geruch, gerade wie die ähnlich behandelte freie Weinsteinsäure, und liefert auch eine Brenzsäure; diese Erfahrung gilt wenigstens für das saure weinsteinsaure Kali.

Bis jetzt hat man in der Natur bloß neutrales Kalktartrat, Thonerdetartrat und Kalibitartrat aufgefunden.

Doppeltweinsteinsaures Kali und Kalibitartrat. Man kennt nur zwei Kalitartrate, das neutrale und das saure Salz. Das Bitartrat wird zur Bereitung der Weinsteinsäure und ihrer Verbindungen angewendet. Es wird Weinsteinrahm (Cremor tartari) genannt und auf sehr mannigfaltige Weise benutzt.

Dieses Kalitartrat setzt sich an den Wänden der Weinfässer in dünnen krystallinischen Blätern ab und bildet so mit etwas Kalktartrat und Weinhefe eine mehr oder minder dicke Kruste, den sogenannten Weinstein. Man unterscheidet weißen und rothen Weinstein, je nach dem er aus weißem oder rothem Wein sich absetzt. Beide Varietäten unterscheiden sich nicht wesentlich von einander, und durch Reinigung derselben erhält man den Weinsteinrahm. Diese Arbeit geschieht in Montpellier auf folgende Weise. Nachdem der rohe Weinstein vorher pulverisirt worden, kocht man ihn mit Wasser in großen Kesseln, zwei bis drei Stunden lang. Die erhaltene Auflösung läßt man drei Tage lang ruhig er-

kalten, und erhält dann einen schlammigen Niederschlag und Krystalle, welche sich an den Seitenwänden des Gefäßes ansetzen. Man sammelt diese und wäscht sie mit kaltem Wasser. Hierauf löst man sie in kochendem Wasser auf, und rührt 4—5 Prozent Thon und ebenso viel Thierkohle unter die Auflösung. Der Thon zieht den Farbstoff an und bildet, vermöge seines Thonerdegehaltes, damit eine unlösliche Verbindung. Die Operation geschieht in konischen Kesseln, welche sich am besten zur Scheidung der Flüssigkeit von dem erdigen Niederschlag eignen. Den Kessel läßt man acht Tage lang stehen, damit er langsam abkühlen kann. Die aus der Auflösung sich absetzenden Krystalle sind farblos und werden noch weißer, wenn man sie auf Leinentuch einige Tage lang der freien Luft aussetzt. Der also bereitete Weinsteinrahm enthält immer noch kleine Mengen von weinsteinsaurem Kalk. Die Mutterlauge wird zur Auflösung eines neuen Quantums Weinstein angewendet. Ihre Verwendung geschieht sehr regelmäßig, nämlich die von der zweiten Krystallisation wird zur ersten genommen, und die von der ersten, wendet man zum Waschen des schlammigen Absatzes an. Die letzten Mutterlaugen, welche reich an leicht faulenden Stoffen ist, wird in Gemüßgärten mit Nutzen zum Begießen gebraucht.

Das Kalibitartrat schmeckt schwach sauer, krystallisirt in kleinen dreiseitigen Säulen mit zweiflächiger Zuschärfung an den Enden. Man kann diesem Salze sein Krystallwasser entziehen, ohne daß es eine Zersetzung erlitte. Es besteht aus

2 At. Weinsteinsäure . .	1661,44	oder 73,85	} 100
1 At. Kali	587,91	26,15	
1 At. wasserfr. Kalibitartrat	2249,35	95,24	
2 At. Wasser	112,48	4,76	
1 At. Kalibitartrat . . .	2361,83	100,00	

Die Löslichkeit des doppeltweinsteinsauren Kali's, im Wasser von verschiedener Temperatur, ist in folgender Tabelle ausgedrückt.

Wasser von	lösen auf	Wasser von	lösen auf
0°	1,0	60°	3,5
10°	1,2	70°	4,8
15°	1,3	80°	6,8
20°	1,4	90°	9,5
30°	2,0	100°	14,0
40°	2,0	101,25	15,1
50°	2,6		

Der gereinigte Weinstein wird sehr häufig in der Färberei, entweder für sich allein oder mit Alaun gemengt, als Beitze angewendet.

In der Medizin gebraucht man ihn allein oder mit Borax verbunden als Abführungsmittel. Durch einen Zusatz von Borax oder Borsäure wird seine Löslichkeit außerordentlich vermehrt, weshalb man dieses Arzneimittel löslichen Weinstein (Cremor tartari solubilis) genannt hat. In den Laboratorien glüht man ihn mit salpetersaurem Kali Behufs der Gewinnung eines reinen kohlensauren Kali's. Ein im Feuer behandeltes Gemenge von 1 Th. Weinstein mit 2 Th. Salpeter heißt weißer Fluß und besteht hauptsächlich aus kohlensaurem Kali. Der schwarze Fluß wird durch Glühen von 2 Th. Weinstein mit 1 Th. Salpeter bereitet, und unterscheidet sich vom erstern nur durch seinen Kohlengehalt. Calcinirt man den gereinigten Weinstein an der Luft für sich allein, so erhält man ebenfalls kohlensaures Kali. Glüht man ihn dagegen bei abgehaltener Luft, so erhält man ein inniges Gemenge von Kohle und kohlensaurem Kali, welches man zur Bereitung des Kaliums anwendet. Die Weinhefenasche wirkt nur vermöge des kohlensauren Kali's, welches aus dem in dieser Hefe enthaltenen Weinstein sich erzeugt.

Zuweilen wird der Weinstein mit Sand, Thon und andern im Wasser unlöslichen Substanzen verfälscht, welches man leicht erkennt, wenn man ihn in heißer alkalischer Lauge auflöst.

Löslicher Weinstein. (Cremor tartari solubilis). Unter diesem Namen begreift man verschiedene Verbindungen. Die merkwürdigste darunter ist das weinsteinsaure Doppelsalz von Borsäure und Kali. Es schmeckt nicht unange-

nehm sauer, krystallisirt nicht, zieht die Feuchtigkeit aus der Luft nicht merklich an, und löst sich in sehr wenig kaltem Wasser noch leichter aber im kochenden auf. Eine sehr konzentrirte Auflösung dieses Salzes bildet beim Erkalten eine blaulich weiße Gallerte. Der Alkohol wirkt nicht darauf ein. Die Schwefelsäure scheidet in der Siedhitze die Borsäure daraus ab, welche beim Erkalten des Gemenges krystallisirt.

Unter gewissen Umständen, welche bisher noch nicht genau ermittelt werden konnten, verliert dieses Doppelsalz im kalten Wasser seine Löslichkeit, ohne daß es seine übrigen Eigenschaften oder seine Mischung veränderte; es nimmt jedoch seine vorige Natur wieder an, wenn man es wenige Augenblicke mit Wasser kocht, und die zur Trockne abgedampfte Auflösung liefert vom löslichen Weinstein ein Gewicht, was dem ganz gleich kommt, welches man von der unlöslichen Substanz angewendet hat.

Man bereitet den löslichen Weinstein, indem man in der Siedhitze einen Theil Borsäure und vier Theile gereinigten Weinstein in 24 Theil Wasser auflöst. Die Auflösung wird dann so lange gekocht, bis die Flüssigkeit konzentrirt ist; hierauf mäßigt man das Feuer und rührt die Masse um, bis sie erstarrt und fast spröde wird. In kaltes Wasser gebracht, muß sich dieselbe nunmehr vollständig auflösen. Man trocknet sie nun in einer Trockenkammer vollkommen, und verwandelt den also erhaltenen löslichen Weinstein in Pulver. Sollte das Produkt nicht gänzlich im kalten Wasser sich auflösen, so zerrührt man es in dem doppelten Gewichte dieser Flüssigkeit, filtrirt und dampft aufs Neue zur Trockne ab. Es bleibt dann auf dem Filter gewöhnlicher Weinstein.

Der also erhaltene lösliche Weinstein enthält demnach etwas Weinstein; um ihn davon zu reinigen, löst man ihn wiederholt auf, und konzentrirt die Auflösung jedesmal wieder, bis sie endlich keinen gewöhnlichen Weinstein mehr absetzt.

Man muß zur Bereitung des löslichen Weinsteins durchaus entweder geschmolzenen oder durch wiederholte Krystallisation von Schwefelsäure oder Glaubersalz gereinigte Bor-

liches Doppelsalz von Natron- und Baryt- oder Kalk-Tartrat nieder.

Weinsteinsaurer Kalk. Im reinen Wasser ist er kaum löslich, löst sich aber bei Zusatz von Säure etwas auf. Verdünnte Salzsäure löst ihn auf und zersetzt ihn zugleich. Wird die Säure hierauf mit Ammoniak gesättigt, so wird wieder weinsteinsaurer Kalk gebildet, der nach einigen Stunden in langgezogenen Octaedern an den Seitenwänden des Gefäßes krystallisirt. Das Kali löst den weinsteinsauren Kalk auf, und die Flüssigkeit, wenn sie abgedampft wird, erlangt zuletzt einen Grad von Konzentration, bei welchem sie zu einer sehr konsistenten Gallertmasse erstarrt. Beim Erkalten wird sie jedoch wieder flüssig und klar. Der weinsteinsaure Kalk ist zusammengesetzt aus:

1 At. Weinsteinsäure	830,72	70,00	100
1 At. Kalk	356,03	30,00	
1 At. wasserfr. Kalktartrat	1186,75	72,51	
8 At. Wasser	449,92	27,49	
1 At. krystall. Kalktartrat	1636,67	100,00	

Die Bereitung dieses Salzes wurde bereits oben bei der Weinsteinsäure angegeben.

Weinsteinsaure Magnesia. Sie ist nur in einem Säureüberschuß etwas auflöslich, und wird im Feuer erst zersetzt, nachdem sie in Fluß gekommen ist.

Weinsteinsaure Thonerde. Dieses Salz ist leicht löslich, obgleich es nicht zerfließlich ist. Wird die Auflösung abgedampft, so bildet sie eine gummiähnliche Masse. Man fand dieses Tartrat im Lycopodium complanatum, dessen Infusion, vermöge des Gehaltes an diesem Salze, als Beitzmittel angewendet werden kann.

Die Weine und besonders die deutschen enthalten weinsteinsaure Thonerde in Verbindung mit weinsteinsaurem Kali. Selbst das neutrale weinsteinsaure Kali kann Thonerdehydrat in ziemlicher Menge auflösen, wodurch aber die Flüssigkeit nicht alkalisch wird.

Weinsteinsaures Eisen. Das Eisenoxydulsalz löst sich nur in dem 400fachen Gewichte kalten Wassers und in

Die Löslichkeit dieses Salzes läßt sich durch eine ge-
e Linie ausdrücken, und die daraus abgeleitete Gleichung
=130 + 1,38 t. giebt die in 100 Th. Wasser aufgelösten
ngen für jede Temperatur an. Wir lassen hier ei-
Zahlen folgen:

bei 0° lösen sich in 100 Th. Wasser		130 Th.
10°	. . . .	143,8
15°	. . . .	150,7
100°	. . . .	268,0

Weinsteinsaures Natron. Das neutrale Salz
der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich
verwittert in gelinder Wärme. Es enthält 17 Prozent
sser und löst sich leicht in diesem Liquidum auf, beson-
in der Wärme; im absoluten Alkohol ist es gänzlich
löslich.

Das doppeltweinsteinsaure Natron enthält 15 Prozent
sser und 1 Theil desselben bedarf 8 Theile kaltes und 1,8
. kochendes Wasser zur Auflösung.

Weinsteinsaures Natron und Kali, auch Na-
haltender Weinstein oder Seignettesalz. (Tartarus natro-
us s. Sal polychrestum de Seignette). Man bereitet es,
em man eine heiße Auflösung von kohlensaurem Natron,
telst gereinigtem Weinstein sättigt; die Flüssigkeit wird
n filtrirt, und zur Krystallisation gebracht. Dieses Salz
ein gelindes Abführungsmittel, welches früher in hohem
ise stand. Es schmeckt salzig und etwas unangenehm, und
stallisirt in großen prismatischen 8 bis 10seitigen Krystallen
t ungleichen Seitenflächen und abgestumpften Endflächen.
as Seignettesalz verwittert nur in warmer Luft und auf
r Oberfläche; es besteht aus:

1 At. weinsteins. Natron .	1221,64 oder	32,45
1 At. weinsteins. Kali . .	1418,63	37,67
20 At. Wasser	1124,90	29,88
	3765,07	100,00

Gießt man in eine Auflösung von weinsteinsaurem Kali-
atron, Chlor, Barium oder Calcium, so fällt ein schwerlös-

liches Doppelsalz von Natron- und Baryt- oder Kalk-Tartrat nieder.

Weinsteinsaurer Kalk. Im reinen Wasser ist er kaum löslich, löst sich aber bei Zusatz von Säure etwas auf. Verdünnte Salzsäure löst ihn auf und zersetzt ihn zugleich. Wird die Säure hierauf mit Ammoniak gesättigt, so wird wieder weinsteinsaurer Kalk gebildet, der nach einigen Stunden in langgezogenen Octaedern an den Seitenwänden des Gefäßes krystallisirt. Das Kali löst den weinsteinsauren Kalk auf, und die Flüssigkeit, wenn sie abgedampft wird, erlangt zuletzt einen Grad von Konzentration, bei welchem sie zu einer sehr konsistenten Gallertmasse erstarrt. Beim Erkalten wird sie jedoch wieder flüssig und klar. Der weinsteinsaure Kalk ist zusammengesetzt aus:

1 At. Weinsteinsäure .	830,72	70,00	100
1 At. Kalk	356,03	30,00	
1 At. wasserfr. Kalktartrat	1186,75	72,51	
8 At. Wasser . . .	449,92	27,49	
1 At. krystall. Kalktartrat	1636,67	100,00	

Die Bereitung dieses Salzes wurde bereits oben bei der Weinsteinsäure angegeben.

Weinsteinsaure Magnesia. Sie ist nur in einem Säureüberschuß etwas auflöslich, und wird im Feuer erst zersetzt, nachdem sie in Fluß gekommen ist.

Weinsteinsaure Thonerde. Dieses Salz ist leicht löslich, obgleich es nicht zerfließlich ist. Wird die Auflösung abgedampft, so bildet sie eine gummiähnliche Masse. Man fand dieses Tartrat im Lycopodium complanatum, dessen Infusion, vermöge des Gehaltes an diesem Salze, als Beitzmittel angewendet werden kann.

Die Weine und besonders die deutschen enthalten weinsteinsaure Thonerde in Verbindung mit weinsteinsaurem Kali. Selbst das neutrale weinsteinsaure Kali kann Thonerdehydrat in ziemlicher Menge auflösen, wodurch aber die Flüssigkeit nicht alkalisch wird.

Weinsteinsaures Eisen. Das Eisenoxydulsalz löst sich nur in dem 400fachen Gewichte kalten Wassers und in

Gaben von 20 bis 30 Gran täglich, erregt es nicht mehr, wie in kleinern Dosen, Erbrechen, sondern wirkt stark schweißtreibend. Auf der Haut eingerieben, entzündet es dieselbe und erzeugt Pusteln. Mit dem zehenfachen Gewichte Fett gemengt ist es die Spießglanzsalbe, welche gegen gewisse Krankheiten z. B. gegen die Lungensucht gebraucht wird, um die Säfte von dem leidenden Organe abzuleiten.

Man bereitet den Brechweinstein, indem man den gereinigten Weinstein entweder mit Antimonoxyd oder mit dem basischen Sulphat desselben sättigt; gewöhnlich wendet man hierzu nur das Spießglanzglas an, allein die oft variirende Zusammensetzung desselben macht diese Methode etwas unsicher. Man läßt das pulverisirte Spießglanzglas eine halbe Stunde lang mit $1\frac{1}{2}$ Th. gereinigtem Weinstein und 12 Theilen Wasser kochen, indem man die Flüssigkeit beständig umrührt. Das meiste Schwefelantimon setzt sich in kastanienbraunen Flocken, als Mineralkermes zu Boden; eine kleine Quantität dieses Sulphurides wird auch durch die Einwirkung der Weinsteinsäure zersetzt, wobei sich etwas Schwefelwasserstoff nebst Antimonoxyd bildet; ersteres geht fort, und das letztere wird aufgelöst. Man läßt nun die Flüssigkeit erkalten, indem man den Kessel zudeckt. Hierauf sammelt man die Krystalle von Brechweinstein, die sich gebildet haben, und gießt die Flüssigkeit ab, die man nun zur Trockne abdampft, um die aufgelöste Kieselerde unlöslich machen, welche die Krystallisation hindert. Der Rückstand wird wieder in warmem Wasser aufgelöst. Die filtrirte und dann konzentrirte Auflösung liefert neue Krystalle, und auch die Mutterlaugen werden wiederholt zum Krystallisiren gebracht. Man vereinigt diejenigen Krystalle, welche gleich gefärbt sind, um sie mit einander zu reinigen. Zuerst werden sie mit der Mutterlauge und dann mit reinem Wasser gewaschen. Die gefärbten müssen wieder aufgelöst, und die Auflösung nöthigenfalls mit Eiweiß geklärt werden. Zuweilen setzen sich auf den Brechweinsteinkrystallen seidenglänzende Büschel von weinsteinsaurem Kalk ab, welche man mit einer feuchten Bürste wegschafft. Die Mutterlauge vom Brechweinstein enthält ein an Antimonoxyd reicheres Doppeltartrat, welches nicht krystallisirt.

Weinsteinsaures Zink. Es ist unlöslich, denn Weinsteinsäure fällt die meisten Salzauflösungen dieses ! talls. Es bildet mit weinsteinsaurem Kali ein leichtlösli Salz, welches gleich den Doppelsalzen von weinsteinsau Kali und Eisen, Zinn ꝛc. nicht durch Kali, Natron oder lensaure Alkalien getrübt wird. Die schwefelwasserstoffsa Alkalien dagegen fällen alles Zink daraus.

Weinsteinsaures Antimon. Es krystallisirt vierseitigen Säulen, welche sich leicht in Wasser auflösen deliquesciren.

Weinsteinsaures Antimonoxyd und Kali. : gewöhnliche Brechweinstein ist ein Doppeltartrat von timonoxyd und Kali, welches besteht aus:

2 At. Weinsteinsäure	1661,4	oder	37,87
1 At. Kali . . .	587,9		13,40
1 At. Antimonoxyd	1912,9		43,60
4 At. Wasser . . .	225,0		5,13
	4387,2		100,0

Der Brechweinstein krystallisirt in durchsichtigen Okt dern, welche nach und nach undurchsichtig werden und v wittern. Sein Geschmack ist schrumpfend und eckelhaft. (Theil dieses Salzes erfordert zur Auflösung 14 Th. kal und 1,88 Th. kochendes Wasser. Die Auflösung dessel wird durch Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure trübt; Kali und Natron fällen aber dieses Salz nicht. L ryt-, Kalk- und Strontianwasser fällen zugleich An monoxyd und ein Tartrat. Die Baryt-, Kalk- und S bersalze erzeugen, vermöge doppelter Wahlverwandtsch ein Doppelsalz, in welchem das Kali des Brechweinste durch die Basis des angewendeten Salzes ersetzt ist. I Auflösungen der schwefelwasserstoffsauren Alkalien fällent Brechweinstein, so wie andere Antimonoxydsalze oran färbig, indem Goldschwefel gebildet wird. Die Galläpf infusion bildet damit einen blaßgelblich braunen Nied schlag. Durch Kalcination liefert der Brechweinstein ei pyrophorische Legirung von Antimon und Kalium.

Es ist dieses Salz ein kräftig wirkendes und sehr häu gebrauchtes Arzneimittel; man giebt es in Dosen von 2 b 3 Gran und oft noch weniger davon, als Brechmittel. :

Flüssigkeit und dampft nun diese rasch ab, bis sie 31° auf dem Aräometer zeigt. Hierauf filtrirt man und läßt die Salzlösung an einem ruhigen Ort krystallisiren. Der Brechweinstein scheidet sich bald ab, und schon den folgenden Tag ist die Krystallisation vollendet. Man dekantirt die Mutterlauge und trocknet die Salzkrystalle.

Um die Mutterlauge wieder anzuwenden, sättigt man die darin vorhandene überschüssige Säure, filtrirt und giebt diese Flüssigkeit zu derjenigen, welche man durch Auswaschen des zum vorigen Filtriren gebrauchten Papiers erhalten hat. Die vereinigte Flüssigkeit wird nun bis auf 32° konzentrirt und zur Krystallisation hingestellt. Man erhält ein neues Quantum Brechweinstein, und dampft nun die rückständige Mutterlauge zum letzten Mal ein und zwar wieder bis auf 32°. Die beiden letztern Produkte werden umkrystallisirt, weil sie durch etwas Eisenoxyd gefärbt sind.

Nachdem die dritte Krystallisation vorgenommen worden, behandelt man die Mutterlauge nicht weiter, denn der daraus sich absetzende Brechweinstein würde nur mit andern Salzen verunreinigt seyn.

Weinsteinsaures Kupferoxyd. Es bildet dunkelbläulich grüne Krystalle; gerade so verhält sich auch das Doppelsalz von weinsteinsaurem Kali-Kupfer. Man wendet dieses Salz als Malerfarbe an, und bereitet es gewöhnlich, indem man 2 Th. Grünspan und 1 Theil gereinigten Weinstein mit Wasser erhitzt.

Weinsteinsaures Blei. Es fällt als krystallinisches, im Wasser unlösliches wasserfreies Pulver nieder, wenn man ein auflösliches Bleisalz mit Weinsteinsäure oder weinsteinsaurem Kali zusammenbringt. Es besteht aus:

1 At. Weinsteinsäure	830,72 oder	37,51
1 At. Bleioxyd	1394,60	26,49
	2225,32	100,00

Traubensäure.

Synon. Paraweinsteinsäure. Vogesensäure. Lat. Acidum racemicum. Franz. Acide racemique s. paratartrique.

Die Bereitung des Brechweinsteins mittelst basischem Antimonchlorid geschieht auf folgende Weise. Man nimmt 1250 Grammen Schwefelantimon, 6900 Gram. Salzsäure zu 22° und 80 Gram. Salpetersäure. Nachdem man das Sulphurid in einem Kolben gebracht, der doppelt so viel faßt, als das Volum der Substanzen, welche er aufnehmen soll, so gießt man ein oder zwei Kilogramme von dem Säuregemenge darauf, bis das Schwefelantimon an allen Punkten befeuchtet ist; man giebt hierauf den Rest der Säuren hinzu und stellt den Kolben in ein Sandbad, wo man ihn zum Sieden erhitzt und so lange darin erhält, bis die sich entbindenden Gase das mit essigsaurem Blei angefeuchtete Papier nicht mehr schwärzen.

Man läßt dann die Flüssigkeit erkalten und ruhig absetzen bis sie ganz klar erscheint. Hierauf dekantirt man und wäscht den gelblich grauen Niederschlag mit etwas Salzsäure aus, um alles aufgelöste Antimon wegzuschaffen. Die Flüssigkeiten werden dann vereinigt.

Eine beträchtliche Entbindung von Schwefelwasserstoff findet statt, wenn die Säuren auf das Schwefelantimon gegossen werden, weshalb man sich gegen seine schädliche Wirkung durch Verbrennen desselben zu verwahren suchen muß.

Die dekantirte Flüssigkeit wird nun zur Darstellung des Algarothpulvers oder des Antimonoxydchlorides verwendet. Man gießt es in eine große Menge Wassers und rührt es gehörig um; hierauf wird der Niederschlag gut ausgesüßt, bis das ablaufende Wasser das Lackmus nicht mehr röthet, und dann auf Leinentuch gebracht, wo er abtropfen kann; zuletzt trocknet man denselben bei gelinder Wärme. Von der oben angegebenen Menge Schwefelantimon und Säure erhält man 1025 Gram. trocknes Pulver und dieses wendet man nun zur Bereitung des Brechweinsteins an, indem man auf 100 Th. desselben 145 gereinigten Weinstein nimmt.

Man läßt 10 Kilogr. reines Wasser in einem eisernen Topfe kochen, und giebt dann die zuvor innig mit einander gemengten Pulver unter beständigem Umrühren in die kochende

Zeit eine gesättigte Gypslösung, so wie eine nicht allzu konzentrirte Auflösung von Chlorcalcium.

Das traubensaure Kali existirt in einigen Traubenarten, und setzt sich mit dem Weinstein aus den daraus bereiteten Weinen ab. Wird der Weinstein nun auf Weinsteinsäure benutzt und wie gewöhnlich behandelt, so bleibt die Traubensäure, als ein in verdünnter Schwefelsäure sehr wenig lösliches Kalksalz im Rückstand. Um die Säure daraus abzuscheiden, muß man diesen mit kohlensaurem Natron kochen, wodurch kohlensaurer Kalk und auflösliches traubensaures Natron gebildet wird. Man gießt nun zur Auflösung des Letztern, welche auch Glaubersalz enthält, nach und nach essigsaures Blei, um die Schwefelsäure zu fällen. Das traubensaure Blei, welches erst später niederfällt, wird in Wasser zerrührt, und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch die Säure frei wird.

Die Traubensäure läßt sich auch auf andere Weise aus dem Weinstein scheiden. Man sättigt durch kohlensaures Natron, läßt das weinsteinsaure Doppelsalz von Kali und Natron krystallisiren und erhält nun das traubensaure Doppelsalz in der Mutterlauge. Diese wird dann durch Thierkohle entfärbt. Bringt man nun essigsaures Blei damit zusammen, wodurch traubensaures Blei entsteht, und zersetzt dann dieses wiederum durch Schwefelwasserstoff, so erhält man freie Traubensäure mit Weinsteinsäure gemengt, und aus dieser Auflösung krystallisirt die Traubensäure zuerst und zwar ganz allein, so lange die Mutterlauge nicht bis zur Syrupsdicke konzentrirt wird.

3102. Traubensaure Salze oder Racemate (Racémates). Obschon die traubensauren Salze den weinsteinsauren sehr ähnlich sind, so unterscheiden sich beide doch durch einige Eigenschaften wesentlich. Die Racemate schmecken fast ganz wie die ihnen entsprechenden Tartrate. Sie erleiden im Feuer dieselbe Veränderung, scheinen bei den verschiedenen Graden ihrer Sättigung denselben Gesetzen unterworfen zu seyn, und enthalten auch Wasser in denselben Verhältnissen. Von den Tartraten unterscheiden sich jedoch die traubensauren Salze durch ihre geringere Löslichkeit. Die

John, Handwörterbuch d. Chem. IV, 125. Gay-Lussac, Schw. J. XLVIII, 381. Walchner, Schw. J. XLIX, 238. und in Gmelin Handb. d. theoret. Chemie, 3te Aufl. II, 53. Berzelius Pogg. Ann. XIX, 319. Geiger, Magaz. f. d. Pharm. XX, 140. Pelouze, Pogg. Ann. XXVI, 343.

3101. Die Traubensäure wurde zuerst von Kästner in Thann (Vogesen) und zwar im Weinstein entdeckt. Man nannte sie Traubensäure wegen ihres Vorkommens in manchen Trauben, und Paraweinsteinsäure, weil sie mit der Weinsteinsäure isomerisch ist. Diese Säure ist ebenso zusammengesetzt und hat dieselbe Sättigungscapacität, wie die Weinsteinsäure, unterscheidet sich aber von dieser wiederum dadurch, daß sie im krystallisirten Zustand zweimal so viel Wasser als diese enthält. Sie verliert davon beim Austrocknen die Hälfte und enthält dann dieselbe Wassermenge wie die vorige. Krystallisirt besteht sie aus:

1 At. wasserfreier Traubensäure	830,72	oder:	78,70
2 At. Wasser	224,96		21,30
1 At. krystallis. Traubensäure	1055,68		100,00

Die Traubensäure krystallisirt leichter, als die Weinsteinsäure, und die Krystalle sind wasserhelle, schiefe, rhomboidische Säulen. Mäßig erwärmt, verwandeln sie sich in ein weißes Pulver, indem sie Wasser verlieren. Nach Walchner löst sich 1 Th. davon in 5⅞ Th. Wasser von 15°C auf. Der Alkohol löst weniger davon auf. Sie schmeckt stark sauer, und ist ganz geruchlos. In der Hitze schmilzt sie leicht und liefert bei trockner Destillation eine dicke sehr saure Flüssigkeit, welche Essigsäure und Brenzweinsteinsäure enthält nebst einer sehr kleinen Menge brenzlichen Oels.

In der Hitze wird die Traubensäure durch Kali in Sauerkleesäure und Essigsäure verwandelt, und zwar in einem solchen Verhältniß, daß die erstern doppelt so viel Basis sättigt, als die letztere. Sie reagirt auf Kalisalze ganz ähnlich wie die Weinsteinsäure und bildet wie sie Niederschläge in Baryt- Strontian- und Kalkwasser. Während aber die Weinsteinsäure diese letztere Basis den starken Säuren nicht zu entziehen vermag, trübt die Traubensäure nach einiger

Zeit eine gesättigte Gypslösung, so wie eine nicht allzu konzentrirte Auflösung von Chlorcalcium.

Das traubensaure Kali existirt in einigen Traubenarten, und setzt sich mit dem Weinstein aus den daraus bereiteten Weinen ab. Wird der Weinstein nun auf Weinsteinsäure benutzt und wie gewöhnlich behandelt, so bleibt die Traubensäure, als ein in verdünnter Schwefelsäure sehr wenig lösliches Kalksalz im Rückstand. Um die Säure daraus abzuscheiden, muß man diesen mit kohlensaurem Natron kochen, wodurch kohlensaurer Kalk und auflösliches traubensaures Natron gebildet wird. Man gießt nun zur Auflösung des Letztern, welche auch Glaubersalz enthält, nach und nach essigsaures Blei, um die Schwefelsäure zu fällen. Das traubensaure Blei, welches erst später niederfällt, wird in Wasser zerrührt, und mit Schwefelwasserstoff behandelt, wodurch die Säure frei wird.

Die Traubensäure läßt sich auch auf andere Weise aus dem Weinstein scheiden. Man sättigt durch kohlensaures Natron, läßt das weinsteinsaure Doppelsalz von Kali und Natron krystallisiren und erhält nun das traubensaure Doppelsalz in der Mutterlauge. Diese wird dann durch Thierkohle entfärbt. Bringt man nun essigsaures Blei damit zusammen, wodurch traubensaures Blei entsteht, und zersetzt dann dieses wiederum durch Schwefelwasserstoff, so erhält man freie Traubensäure mit Weinsteinsäure gemengt, und aus dieser Auflösung krystallisirt die Traubensäure zuerst und zwar ganz allein, so lange die Mutterlauge nicht bis zur Syrupsdicke konzentrirt wird.

3102. Traubensaure Salze oder Racemate (Racémates). Obschon die traubensauren Salze den weinsteinsauren sehr ähnlich sind, so unterscheiden sich beide doch durch einige Eigenschaften wesentlich. Die Racemate schmecken fast ganz wie die ihnen entsprechenden Tartrate. Sie erleiden im Feuer dieselbe Veränderung, scheinen bei den verschiedenen Graden ihrer Sättigung denselben Gesetzen unterworfen zu seyn, und enthalten auch Wasser in denselben Verhältnissen. Von den Tartraten unterscheiden sich jedoch die traubensauren Salze durch ihre geringere Löslichkeit. Die

einzigen sehr leicht löslichen Racemate sind die des Kali's Natrons und Ammoniaks und vielleicht auch das Lithionsalz und die der sehr schwachen Basen, wie z. B. des Eisen- und Zinnoxydes ꝛc.

Traubensaures Kali. Das Neutralsalz ist im Wasser sehr löslich und liefert keine deutlichen Krystalle. Das saure Salz, welches in den Trauben vorkommt, krystallisirt in kleinen nadelförmigen Prismen, welche mit dem krystallisirten sauren Kalitartrat isomerisch und im Wasser etwas weniger löslich sind.

Das **traubensaure Ammoniak** ist gleich dem Kalisalz mit Säureüberschuß minder löslich als das Neutralsalz.

Traubensaurer Baryt. Er ist im gesättigten Zustande wenig löslich, löst sich aber in einem Säureüberschuß auf.

Traubensaurer Strontian. Im Wasser ist er kaum löslich, und eben so wird die Auflöslichkeit dieses Salzes durch einen Säureüberschuß vermehrt.

Traubensaurer Kalk. Er fällt in weißen Flocken nieder, und ist eben so wie das Kalktartrat zusammengesetzt. Konzentrirte Salzsäure löst ihn in der Wärme auf und setzt daraus beim Erkalten Krystalle von Traubensäure ab. Der traubensaure Kalk ist nicht merklich auflöslich und übertrifft darin bei Weitem noch den weinsteinsauren Kalk. Das neutrale traubensaure Kali bringt in der wäßrigen Auflösung des Kalktartrates einen Niederschlag hervor. Mit Salzsäure angesäuertes Wasser löst den traubensauren Kalk leicht auf, und sättigt man die Flüssigkeit mit Ammoniak, so fällt sogleich oder nach wenigen Augenblicken das Kalksalz als feines Pulver daraus nieder.

Unter gleichen Umständen setzt sich das Kalktartrat erst nach mehrern Stunden in kleinen glänzenden Krystallen ab.

Traubensaures Antimonoxyd-Kali. Man erhält zweierlei Salze, welche den beiden Tartraten derselben Basen zu entsprechen scheinen.

Traubensaures Kupfer. Die Traubensäure verbindet sich mit dem Kupferoxydul und bildet damit ein auflösliches, in farblosen Rhomboedern krystallisirbares Salz,

welches an der Luft sich leicht in ein basisches Oxydsalz verwandelt.

Das traubensaure Kupferoxyd ist im Wasser unlöslich. Da nun das entsprechende Tartrat sich darin auflöst, so könnte man die Traubensäure leicht von der Weinsteinsäure scheiden, wenn man die erstere als Kupferracemat fällte; der Niederschlag könnte dann eben so wie das Bleiracemat durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Traubensaures Blei. Es fällt wasserfrei nieder. Im Wasser löst es sich nur äußerst wenig auf, und zwar im warmen noch etwas mehr als im kalten. Die in der Wärme gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten kleine glänzende Körner ab, welche im Feuer dekrepitiren. Schwefelwasserstoff zersetzt dieses Salz leicht.

Traubensaures Silber. Es enthält eben so viel Wasser als die getrocknete Säure. Dem Lichte ausgesetzt, schwärzt es sich; mit dem traubensauren Kali bildet es ein Doppelsalz, und in Ammoniak löst es sich gleich dem Silbertartrat auf.

Brenzweinsteinsäure.

Synon. Brenzliche Weinsteinsäure, Pyroweinsteinsäure. Lat. Acidum Pyrotartaricum. Franz. Acide pyrotartrique.

V. Rose, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. III, 598. Fourcroy und Vauquelin, Scherer J. V, 278. Goebel, N. Journ. der Pharm. X, 1, 26.

3013. Die Destillation der Weinsteinsäure, welche diese Säure liefert, giebt auch ganz ähnliche liquide Produkte wie diejenigen sind, welche die Zitronensäure unter gleichen Umständen bildet; es sind dieselben nur noch etwas mehr gefärbt, enthalten mehr Essigsäure und hinterlassen einen reichlicheren Kohlenrückstand. Man filtrirt sie durch angefeuchtetes Papier und sättigt sie dann durch kohlensaures Kali; das erhaltene Salz wird zur Trockne abgedampft, und mit Schwefelsäure bei gelinder Wärme destillirt. Zuerst geht eine brenzliche Flüssigkeit über, welche die Essigsäure ent-

hält, die die Brenzweinsteinsäure begleitet, und diese sublimirt sodann in den Retortenhals in Form ganz weißer Nadeln.

Die Brenzweinsteinsäure schmeckt sehr sauer; sie ist im Wasser, besonders unter Erwärmung leicht löslich und die warm gesättigte Auflösung krystallisirt wieder beim Erkalten. Sie schmilzt in höherer Temperatur und sublimirt dann ohne Rückstand, wenn sie rein war. Sie enthält:

10 At. Kohlenstoff	382,60	oder	53,13
6 At. Wasserstoff	37,50		5,20
3 At. Sauerstoff	300,00		41,67
	720,10		100,00

Brenzweinsteinsaure Salze oder Pyrotartrate (Pyrotartrates). Das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz sind löslich im Wasser. Das Kalipyrotartrat ist zerfließlich und auch im Weingeist löslich. Es krystallisirt in Blättern gleich dem Kaliacetat. Das Natronsalz ist ebenfalls zerfließlich.

Die Pyrotartrate von Kupfer, Blei, Quecksilberoxydul und Silber sind entweder schwer löslich oder ganz unauflöslich. Das Bleisalz entsteht nach einiger Zeit, wenn man Auflösungen von brenzweinsteinsauren und essigsaurem Blei mischt; es krystallisirt in kleinen Nadeln. In heißem Wasser löst es sich etwas auf. Das salpetersaure Quecksilber wird nicht durch Brenzweinsteinsäure getrübt, wohl aber durch deren Salze.

Säure, durch Destillation des Weinsteins erzeugt. Sie unterscheidet sich nach Val. Rose nur wenig von der vorigen. Sie krystallisirt; wird ihre Auflösung mit Chlorcalcium oder Gypsauflösung vermischt, so setzt sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab; essigsaures Blei wird sogleich durch sie gefällt; sie schlägt ferner die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls und Oxydes nieder, trübt aber die Auflösung des Silberacetates nicht.

Zitronensäure.

Synon. Lat. Acidum citricum. Franz. Acide citrique.

Scheele, de succo citri. opusc. II, 181. Retzius, Crell n. Entd. III, 193. Hermbstädt, dessen phys. chem. Vers. I, 207. Dizé, Scherer J. II, 707. Vauquelin, ebendas. II, 712. Proust, ebend. VIII, 613. Richter, dessen n. Gegenst. I, 59. et VI, 63. Berzelius, Gilb. Ann. XL, 248. u. Schweigg. J. LXII, 363. 373. Beral, pharm. Centr. Bl. II, 795. Gruner, Trommsd. n. J. XXIV, 2, 88. Günther, Buchn. Rep. XLI, 90. Liebig, Ann. de Ph. et de Ch. LII, 430 und 454.

3104. Die Zitronensäure findet sich in vielen Pflanzensäften theils frei, theils gebunden an etwas Kalk. Scheele entdeckte sie in den Zitronen und Pomeranzen, und später fand man sie auch in den Johannisbeeren, Stachelbeeren, Himbeeren, Heidelbeeren 2c. Sie wird häufig von Apfelsäure begleitet.

Die krystallisirte Zitronensäure enthält eine bestimmte Menge Wasser, von dem sie beim Trocknen einen Theil verliert; den übrigen Antheil aber giebt sie erst ab, wenn man sie mit Basen verbindet. Dieser Wassergehalt bietet ganz besondere Anomalien dar. Sie ist in diesen verschiedenen Zuständen folgendermassen zusammengesetzt:

8 At. Kohlenstoff	. 306,08	oder	41,86
4 At. Wasserstoff	. 25,00		3,42
4 At. Sauerstoff	. 400.00		54,72
1 At. wasserfr. Säure	. 731,08		100,00

Bereitet man eine bei 100° gesättigte Auflösung von Zitronensäure, so setzt diese beim Erkalten Krystalle ab, welche zwei Atome Wasser enthalten, und dann also zusammengesetzt sind:

8 At. Kohlenstoff . . .	306,08	oder	36,28
6 At. Wasserstoff . . .	37,50		3,45
5 At. Sauerstoff . . .	500,00		59,27
	843,58		100,00.

Diese Krystalle schmelzen in einer Hitze von etwas über 100° zu einer klaren Flüssigkeit, verlieren aber nichts an Gewicht und erstarren beim Erkalten zu einer harten und durchsichtigen Masse. Wird die Mutterlauge, aus der sie krystallisirt sind, der freiwilligen Verdunstung überlassen, so liefert dieselbe gänzlich von den vorigen verschiedene Krystalle, welche denjenigen ähnlich sind, die im Handel vorkommen. Diese

enthalten ⅔ Atome Wasser, und ihre Zusammensetzung ist folgende:

8 At. Kohlenstoff	.	306,08	oder	34,75
6,66 At. Wasserstoff	.	41,66		4,72
5,33 At. Sauerstoff	.	533,33		60,33
1 At. käufliche Zitronensäure		881,07		99,80

Erhitzt man diese Säure, so verliert sie die Hälfte ihres Wassers und besteht dann aus:

8 At. Kohlenstoff	. .	306,08	oder	38,00
5,33 At. Wasserstoff	. .	33,33		4,13
4,66 At. Sauerstoff	.	466,66		57,87
1 At. getrocknete käufl. Zitronens.		806,07		100,00

Diese Thatsachen bieten mehrere bemerkenswerthe Punkte dar. Man hat hier zwei Säuren, deren Wassergehalt durch Bruchtheile von Atomen ausgedrückt werden muß, was ohne Beispiel ist. Ferner enthält eine dieser Säuren mehr Wasser als die ausgetrocknete Säure, verliert aber doch nichts mehr davon bei der Temperatur, welche zum Trocknen der andern hinreichend ist. Dieses auffallende Verhalten, nebst einigen andern, nicht minder merkwürdigen Eigenschaften, von denen weiter unten noch Erwähnung geschehen soll, wurden von Berzelius beobachtet; sie begründen einige Vermuthungen, welche wir am Schlusse dieses Artikels näher berühren wollen.

Die Zitronensäure krystallisirt in schiefen, vierseitigen Säulen, mit zwei Endflächen, welche auf den spitzen Winkeln aufsitzen. An der Luft verändern sich diese Krystalle nicht, lösen sich in drei Viertel ihres Gewichtes kaltem Wasser auf, bedürfen aber zur Auflösung nur halb so viel kochendes Wasser. Diese Säure schmeckt sehr sauer und mit Wasser verdünnt, sehr angenehm. Im Weingeist ist sie viel weniger löslich als im Wasser. Durch die Einwirkung des Feuers erleidet sie eine Zersetzung, und liefert eine eigenthümliche Säure, die Brenzzitronensäure, eine dem Holzgeist ähnliche geistige Flüssigkeit, eine ölige Substanz, welche bei längerem Kontakte mit dem Wasser sich in die beiden vorigen Stoffe umwandelt, dann Wasser, Essigsäure, Kohlensäure, Kohlenwasserstoff und einen kohligen Rückstand. An freier Luft erhitzt, stößt sie einen scharfen Geruch aus.

sonach 2½ Atome Wasser, obschon es nur 2 Atome enthält. Uebrigens wird dieses Sodasalz, welches kein Citrat mehr seyn kann, beim Wiederauflösen in Wasser ein zitronensaures Salz und liefert wieder Zitronensäure, welche alle bekannten Eigenschaften derselben besitzt. Diese Erscheinungen lassen sich an dem nämlichen Salz ganz nach Belieben öfter wieder hervorbringen. Der so auffallende Wasserverlust läßt sich nur aus der Verbindung des Wasserstoffs und Sauerstoffs der Säure erklären. Es ersetzt sich derselbe wieder, wenn man das Salz mit Wasser in Berührung bringt; es bildet sich dann auch die Zitronensäure wieder, oder es läßt sich dann wenigstens die Zitronensäure in ihrem ursprünglichen Zustande wieder aus dem Salze scheiden.

Zitronensaurer Baryt. Das Neutralsalz ist im Wasser wenig löslich. Das saure Salz dagegen löst sich leicht auf und giebt leicht verwitterbare Krystalle. Nach Berzelius liefert das saure Salz beim Abdampfen nur eine gummiartige Masse, welche höchst sonderbar zusammengesetzt ist, indem sie aus einem Atom Basis, zwei Atomen Wasser und fünf Viertel Atomen Säure besteht. Das Neutralsalz ist viel einfacher zusammengesetzt, denn es enthält:

1 At. Zitronensäure .	731,08	oder	38,22
1 At. Baryt . . .	956,88		50,00
2 At. Wasser . . .	225,00		11,78
	1912,96		100,00

Man erhält es durch doppelte Wahlverwandtschaft, allein die Darstellung eines reinen Salzes ist schwierig.

Zitronensaurer Kalk. Er ist im Wasser sehr wenig löslich, wird aber durch Zusatz von Säure leichter löslich. Das Wasser löst, wenn es damit digerirt wird, $\frac{1}{800}$ seines Gewichtes davon auf und reagirt dann schwach alkalisch auf durch Essigsäure geröthetes Lackmuspapier.

Das neutrale Kalkcitrat, welches schwierig darzustellen ist, enthält nach Berzelius:

1 At. Zitronensäure .	731,08	oder	60,93
1 At. Kalk	356,02		29,70
2 At. Wasser . . .	112,50		9,37
	1199,60		100,00

auf das Kalkcitrat zu gießen, damit die durch jene Mischung entstandene Wärme, die Reaction begünstige, dabei muß man beständig umrühren, weil ohne diese Vorsichtsmaaßregel der zitronensaure Kalk zu einer festen Masse erstarren würde, welche die Säure nicht durchbringen kann. Sollte dieser Uebelstand sich ereignen, so muß man mit dem Zugießen der Säure anhalten, und die Masse im Wasser sorgfältig zerrühren. Operirt man mit kleinen Mengen, so nimmt man lieber Schwefelsäure, welche mit der zehenfachen Menge Wassers verdünnt worden, und läßt dann die Säure auf das Kalksalz einige Stunden lang einwirken, indem man von Zeit zu Zeit umrührt. Wendet man schon alten Zitronensaft an, so kann er Essigsäure enthalten. Man würde sonach irren, wenn man die erforderliche Menge Schwefelsäure nach der zur Sättigung nöthigen Kreidemenge berechnen wollte. Man nimmt dann eine bestimmte Menge des Niederschlages, sucht durch Kalziniren die darin befindliche Kalkmenge zu bestimmen, und hieraus wieder die zur Ausscheidung der Zitronensäure erforderliche Säuremenge zu finden. Hat man ein Quantum Schwefelsäure angewendet, welches fast der Menge des Kalksalzes entspricht, so beurtheilt man den Gang der Operation, wenn man die Flüssigkeit durch ein Barytsalz oder durch Salpetersäure prüft. Der unlösliche Rückstand wird sehr gering seyn, wenn aller zitronensaure Kalk zersetzt worden ist. Befürchtet man, daß die Reaction, in der Kälte zu schwierig vor sich gehen würde, so braucht man nur das Gemenge etwas in einem Bleikessel zu erhitzen.

Da die Anwesenheit von zitronensaurem Kalk der Krystallisation schadet, und die Schwefelsäure sie dagegen begünstigt, so wendet man stets von letzterer einen schwachen Ueberschuß an, und schafft diesen nachher wieder durch wiederholtes Umkrystallisiren weg.

Nachdem sich der Gyps abgesetzt hat, scheidet man durch dekantiren und filtriren. Man wäscht ihn wiederholt kalt, um so wenig als möglich davon aufzulösen. Hierauf dampft man in bleiernen Kesseln oder in Schüsseln von Steinzeug ab, welche man durch Dampf heitzt. Die Operation kann so lange ziemlich beschleunigt werden, bis die Auflösung auf

reduzirt ist; hat sie aber diesen Punkt erreicht, so kann sich bei zu starker Hitze sehr leicht verkohlen. Die Er- zung im Marienbad ist dann sehr zweckmäßig. Bald zei- t sich krystallinische Massen auf der Oberfläche; ist diese t einer festen Kruste gänzlich bedeckt, so hört man auf feuern, und läßt die Masse erkalten.

Nach drei oder vier Tagen sammelt man die Krystalle d dampft die Mutterlauge aufs Neue ein. Giebt diese ne Krystalle mehr, so behandelt man sie wie den frischen ronensaft. Nach Aikin läßt sich die Krystallisation der ronensäure sehr beschleunigen, wenn man etwas Alkohol etzt.

Will man ganz weiße und reine Zitronensäure haben, löst man die Krystalle vom ersten Anschuß in der mög- st geringen Menge Wassers auf, filtrirt und dampft dann ederum ab, um neue Krystalle zu erhalten. Diese Be- ndlung wird selbst zum zweiten Mal wiederholt, wenn man vollkommen reines Produkt darstellen will.

Tilloy, Apotheker zu Dijon, stellte die Zitronensäure s den Stachelbeeren auf folgende Weise dar. Man zer- etscht die Beeren, läßt den Saft gähren und destillirt den eugten Alkohol ab. Der Rückstand enthält Zitronensäure Aepfelsäure. Man sättigt denselben durch Kreide und ält so einen Niederschlag von zitronensaurem Kalk, wor- s man die Säure durch Schwefelsäure abscheidet und nach- gehörig reinigt. Man erhält auf diese Weise aus 100 Stachelbeeren, 10 Th. Weingeist von 20° B. 1 Theil ronensäure, welche auf 6¼ Frank. das Kilogr. zu stehen mt, wenn die 100 Kilogr. Stachelbeeren 5 Frank. kosten.

Die Zitronensäure kann, wie die Sauerkleesäure zum tilgen der Dinten- und Rostflecken angewendet werden. n wendet sie ferner zur Fällung des Saflorothes oder thamins an; auch brauchen sie die Färber und Kattun- cker in mehrern Fällen, wo sie nicht wohl durch andere uren ersetzt werden kann.

Die Zitronensäure eignet sich ferner ganz vorzüglich zur eitung der Limonaden. Einige Tropfen einer konzentrir- Auflösung derselben reichen für ein Glas Zuckerwasser

heiß gesättigten Auflösung beim Erkalten ein saures Salz ab, welches besteht aus:

3 At. Zitronensäure	2193,24	oder	42,12
2 At. Bleioxyd	— 2789,00		53,56
4 At. Wasser	— 225,00		4,32
	5207,24		100,00

Zitronensaures Silber. Dieses Salz ist sehr schwer löslich und giebt bei der Destillation Essigsäure, welche mit brenzlichen Produkten gemischt ist.

Es ist dieß das einzige unlösliche Citrat, welches man fast ganz neutral darstellen kann. J. Gay-Lussac, der es untersuchte, fand es stets zusammengesetzt aus:

1 At. Zitronensäure .	731,08	33,49
1 At. Silberoxyd . .	1450,60	66,51
	2181,68	100,00

Wird es bei der Analyse erhitzt, so verbrennt es, da es sehr trocken ist, plötzlich mit einer Art Explosion.

3106. Ueberschauen wir nun das Verhalten der Zitronensäure, in den aufgezählten einzelnen Fällen, so führt es zu der ganz besondern Folgerung, daß es ganz unmöglich ist, diese einzelnen Thatsachen zu begreifen, wenn man nicht die Existenz zweier Arten von Zitronensäure annimmt, die sich beständig in einander verwandeln.

Die erste hätte dann die Formel $C^8H^4O^4$ und bildet, indem sie in der Wärme krystallisirt, ein Hydrat $C^8H^4O^4$, H^2O. Diese Säure ist im Silbercitrat und in den meisten übrigen zitronensauren Salzen enthalten.

Die zweite Säure hätte die Formel $C^{12}H^6O^6$ und würde, indem sie mit vier Atomen Wasser verbunden ist, die im Handel vorkommende krystallisirte Zitronensäure seyn, welcher die Formel $C^{12}H^6O^6, H^4O^2$ zukommt. Mit 2 Atomen Wasser dagegen würde sie dieselbe, aber ausgetrocknete Säure seyn.

Diese Säure ist es auch, welche sich unter Einwirkung des Kali's in Sauerkleesäure und Essigsäure verwandeln würde, und zwar nach der Formel:

$C^{12}H^{6}O^{6}, H^{4}O^{2} + 2KO = KO, C^{4}O^{3}, H^{2}O + KO, C^{8}H^{6}O^{3}, H^{2}O.$

Diese Säure würde dann endlich noch durch Destillation Brenzzitronensäure geben, gemäß der Formel:

$$C^{12}H^{6}O^{6}, H^{4}O^{2} = C^{10}H^{4}O^{3}, H^{2}O + C^{2}O^{2}H^{4}O^{2}$$

Man ersieht hieraus, daß eben so viele Gründe sowohl für die Annahme der einen, als der andern Formel sprechen, allein es erklären keine von beiden die aufgezählten Thatsachen auf genügende Weise. Wir werden vielleicht bei Betrachtung der Aether auf diese Erscheinungen wieder zurückkommen.

Brenzzitronensäure (Acide pyrocitrique).

Lassaigne, Schweigger n. Journ. VI, 428. Dumas's Ann. de Ch. et de Ph. LII, 295.

5107. Destillirt man Zitronensäure bei gelinder Hitze, so erhält man Wasser, welches viel Brenzzitronensäure enthält, ferner etwas geistige Flüssigkeit und ein gelbes Oel, welches den untern Theil des ganzen Produktes bildet. Das Wasser zerstört die ölartige Flüssigkeit, die bald verschwindet. Man gießt die Auflösungen von Brenzzitronensäure zusammen und sättigt sie mit Kreide oder kohlensaurem Natron. Hierauf reinigt man die Flüssigkeit mit Thierkohle und zersetzt sie durch essigsaures Blei; nachdem der Niederschlag von brenzzitronensaurem Blei wohl ausgesüßt worden, scheidet man die Säure von Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoff, und läßt sie krystallisiren. Sie krystallisirt nur schwierig und aus sehr konzentrirten Auflösungen. Beim Erkalten erstarrt sie zur weißen Masse, welche aus feinen, sich durchkreuzenden Nadeln besteht. Sie ist geruchlos, schmeckt bitterlich sauer, und ist schmelzbar. Indem sie sich verflüchtigt, zersetzt sie sich zum Theil. Sie löst sich in Alkohol und in 3 Theilen Wasser von 10° auf. Weder Kalk- noch Barytwasser wird von ihr getrübt, und mit den meisten Basen bildet sie auflösliche Salze. Mit aufgelöstem essigsaurem Blei und salpetersaurem Quecksilberoxyd liefert sie jedoch weiße Niederschläge. Sie besteht aus:

10 At. Kohlenstoff	—	382,60	oder 54,07
4 At. Wasserstoff	—	25,00	3,53
3 At. Sauerstoff	—	300,00	42,40
	—	707,60	100,00

3108. **Brenzzitronensaure Salze** oder **Pyrocitrate** (Pyrocitrates). In den Neutralsalzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Basis den dritten Theil des der Säure. Die meisten derselben sind auflöslich.

Aepfelsäure.

Synon. **Vogelbeersäure, Spiersäure.** Lat. Acidum malicum. A. sorbicum. Franz. Acide malique, s. sorbique.

Scheele, Opusc. II, 196. — Vauquelin, Crell Ann. 1801, I, 72. — Scherer Journ. V, 291. und Schweigg. J. XXIV, 155. — Bouillon Lagrange und Vogel, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. III, 615. — Donavan, Ann. de Ch. et de Ph. I, 281. — Braconnot, Schweigg. J. XXIV, 133. — Gay Lussac ebendas. XXI, 216. — Döbereiner, ebendas. XXVI, — Vogel, Gilb. Ann. LXI, 230. Houtou Labillardière, Trommsdorff, N. Journ. der Pharm. III, 2, 382. Trommsdorff, ebend. III, 1, 151. u. XX, 2, 1. Frombherz, Schweigg. XLVII, 1. — Liebig, Pogg. Ann. XVIII, 357. Lassaigne, Fechner Rep. d. org. Ch. I, 16. — Pfaff, Schweigg. J. LXI, 357. Rose, Erdmann ꝛc. J. f. p. Ch. I, 252.

3109. Die Aepfelsäure wird so wie die Weinsteinsäure in vielen Pflanzen erzeugt. Es scheint in der vegetabilischen Natur ein Uebergang zwischen mehrern Säuren statt zu finden, deren Eigenschaften mit der ihrigen Aehnlichkeit haben. Man findet sie zusammen mit Zitronensäure, Weinsteinsäure, Traubensäure im Most, und zwar in Verhältnissen, welche nach der Reife der Trauben variiren. Die Aepfelsäure wurde von Scheele entdeckt in den sauren Aepfeln; man fand sie auch in den Vogelbeeren, und da man sie daraus sehr rein abscheiden konnte, so nannte man sie auch Spiersäure. Sie existirt entweder frei oder gesättigt in fast allen Obstarten, vorzüglich in den rothen Früchten und findet sich auch in andern Pflanzentheilen.

Nach Pelouze schmilzt die Aepfelsäure bei 83° und zersetzt sich bei 176° in Wasser und zwei Brenzsäuren, die er Maleal- und Paramalealsäure nennt. Die Malealsäure ist ein farbloses Liquidum, welches leicht krystallisirt. Die Paramalealsäure bleibt größtentheils am Boden der Retorte als krystallinische Masse. Operirt man im Oelbad mit 10 Grammen, so ist die Reaction in zwei Stunden vollendet. Bei 200° würde man viel mehr Malealsäure erhalten. Bei 150° dagegen herrscht die Paramalealsäure vor, allein die Reaction geht dann sehr langsam.

Dieses veränderliche Verhalten erklärt sich leicht, denn unter Einwirkung des Wassers und der Wärme verwandelt sich die Malealsäure in Paramalealsäure. Um also die erste zu erhalten, muß man sie durch eine rasche Destillation dem Einflusse derjenigen Ursachen zu entziehen suchen, welche sie in Paramalealsäure verwandeln.

Die Aepfelsäure krystallisirt sehr schwierig und ist deshalb auch mühsam von den sie verunreinigenden Substanzen zu scheiden. Sie zerfließt an der Luft und ist im Wasser und Weingeist leicht löslich. Sie schmeckt stark sauer und gleicht hierin der Zitronen- und Weinsteinsäure.

Kochende Salpetersäure verwandelt sie schnell in Sauerkleesäure. Weder durch Kalk- noch Barytwasser wird sie getrübt, und eben so wenig durch salpetersaures Blei, Quecksilber oder Silber. Dagegen liefert sie mit essigsaurem Blei einen weißen Niederschlag, der sich aber allmählig wieder auflöst, und nachher in zarte glänzende Kryställchen sich verwandelt. Im kochenden Wasser wird dieses Salz weich, löst sich nur wenig darin auf, und läßt sich gleich weichem Harze in Fäden ziehen.

Mit Kali und Natron bildet es zerfließliche in Weingeist unlösliche Salze. Mit Magnesia und auch mit Zinkoxyd liefert sie leicht krystallisirbare Salze.

Erhitzt man sie mit einem Kaliüberschuß bis zu 150°, so verwandelt sie sich in oxalsaures und essigsaures Kali; eine ähnliche Umwandlung erleidet sie durch Salpetersäure. Ist die Aepfelsäure nicht von allem Extractivstoff befreit, so

kann sie den kohlensauren Kalk nicht gänzlich zersetzen, es sey denn, daß sie in solcher Menge vorhanden wäre, um ein saures Malat bilden zu können. Ist sie aber rein, so kann sie durch Kreide vollkommen gesättigt werden. Die Bildung des Bimalates, welches im Wasser etwas löslich ist, findet jedesmal statt, wenn man unreine Aepfelsäure durch Kreide zu sättigen sucht, und man bedient sich dieses Mittels, die Aepfelsäure von mehrern andern Säuren, wie z. B. von der Zitronensäure, Weinsteinsäure, Traubensäure, Oxalsäure zu scheiden, welche unter gleichen Umständen fast unlösliche Neutralsalze bilden.

Die Aepfelsäure ist stets wasserhaltig, wenn sie nicht mit Basen verbunden ist. Nach Liebig ist sie genau wie die Zitronensäure zusammengesetzt, man hat demnach für die wasserfreie Säure die Formel $C^8 H^4 O^4$ und für die wasserhaltige $C^8 H^4 O^4, H^2 O$. Uebrigens herrscht über die Formel der Aepfelsäure durchaus keine Ungewißheit, wie dieß bei der Zitronensäure der Fall ist.

Man kann die Aepfelsäure auf verschiedene Weise bereiten. Donavan wendete die Vogelbeeren zuerst an, und erhielt die Säure ganz rein, mittelst äpfelsaurem Blei, welches im kalten Wasser fast ganz unlöslich ist, sich aber in kochendem Wasser merklich auflöst. Man sammelt die Vogelbeeren, wenn sie fast ganz reif sind, zerstößt sie in einem Mörser und preßt den Saft aus. Hierauf kocht man den Saft, klärt ihn mit Eiweiß und digerirt ihn mit Bleioxyd oder mischt ihn mit essigsaurem Blei. Der sich bildende Niederschlag von äpfelsaurem Blei wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, und dann mit destillirtem Wasser gekocht; die kochende Flüssigkeit wird filtrirt und liefert beim Erkalten das Bleisalz in feinen glänzenden weißen Nadeln. Der beim Kochen mit destillirtem Wasser bleibende Rückstand wird wiederholt auf gleiche Weise behandelt. Die Flüssigkeiten, aus welcher äpfelsaures Blei heraus krystallisirt ist, die aber noch mit Bleimalat gesättigt sind, werden immer bei der nächsten Behandlung statt des reinen Wassers angewendet. Will man ganz reine Krystalle darstellen, so löst man das einmal krystallisirte Salz wieder in kochendem

Wasser, und läßt es aufs Neue krystallisiren. Man pulverisirt es nachher fein, mischt es mit Wasser und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch. Das erzeugte Schwefelblei wird durch Filtriren abgeschieden und die Auflösung nachher bis zur Syrupdicke abgedampft. Beim Erkalten liefert sie unregelmäßige nadelförmige Krystalle, welche verworren durch einander anschießen.

Liebig bereitet sehr reine Aepfelsäure auf folgende Weise. Zu dem mit Knochenschwarz gekochten und filtrirten Vogelbeerensaft wird etwas Kali gegossen, um doppeltweinsteinsaures Kali zu bilden, wobei aber ein Kaliüberschuß möglichst vermieden werden muß. Nachdem die Flüssigkeit abgedampft worden, wird sie mit Weingeist verdünnt, um das erzeugte Bitartrat zu fällen. Hierauf destillirt man dieselbe, um den Alkohol wieder zu erhalten, und setzt die Destillation so lange fort, bis der Rückstand Syrupkonsistenz angenommen hat. Die Behandlung mit Alkohol wird wiederholt, um den Schleim gänzlich abzuscheiden. Der von der zweiten Destillation erhaltene Rückstand wird mit vielem Wasser verdünnt und mit essigsaurem Blei versetzt; man erhält dann äpfelsaures Blei, welches ausgesüßt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Um die Säure gänzlich zu reinigen, konzentrirt man sie, verdünnt dann mit Alkohol und sättigt sie zur Hälfte durch Ammoniak. Das also erhaltene doppeltäpfelsaure Salz läßt man krystallisiren und wendet es dann zur Bereitung von Bleimalat an, aus welchem sich die Säure wieder durch Schwefelwasserstoff abscheiden läßt.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man den Vogelbeersaft durch kohlensauren Kalk sättigt, wodurch man ein lösliches doppeltäpfelsaures Salz erhält; diesem wird dann, nachdem die Flüssigkeit filtrirt worden, kohlensaures Natron zugesetzt, einige Minuten lang mit etwas Kalkmilch gekocht, wodurch der Farbstoff abgeschieden wird, und hierauf essigsaures Blei zugegossen; das erhaltene Bleisalz kann dann wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Man könnte auch die an Kalk gebundene Aepfelsäure durch Schwefelsäure zersetzen, und den schwefelsauren Kalk durch Alkohol von der

10 At. Kohlenstoff	—	382,60	oder 54,07
4 At. Wasserstoff	—	25,00	3,53
8 At. Sauerstoff	—	300,00	42,40
	—	707,60	100,00

3108. **Brenzzitronensaure Salze** oder **Pyrocitrate** (Pyrocitrates). In den Neutralsalzen beträgt der Sauerstoffgehalt der Basis den dritten Theil des der Säure. Die meisten derselben sind auflöslich.

Aepfelsäure.

Synon. Vogelbeersäure, Spiersäure. Lat. Acidum malicum. A. sorbicum. Franz. Acide malique, a. sorbique.

Scheele, Opusc. II, 196. — Vauquelin, Crell Ann. 1801, I, 72. — Scherer Journ. V, 291. und Schweigg. J. XXIV, 155. — Bouillon Lagrange und Vogel, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. III, 615. — Donavan, Ann. de Ch. et de Ph. I, 281. — Braconnot, Schweigg. J. XXIV, 133. — Gay Lussac ebendas. XXI, 216. — Döbereiner, ebendas. XXVI, — Vogel, Gilb. Ann. LXI, 230. Houton Labillardière, Trommsdorff, N. Journ. der Pharm. III, 2, 382. Trommsdorff, ebend. III, 1, 151. u. XX, 2, 1. Fromherz, Schweigg. XLVII, 1. — Liebig, Pogg. Ann. XVIII, 357. Lassaigne, Fechner Rep. d. org. Ch. I, 16. — Pfaff, Schweigg. J. LXI, 357. Rose, Erdmann &c. J. f. p. Ch. I, 252.

3109. Die Aepfelsäure wird so wie die Weinsteinsäure in vielen Pflanzen erzeugt. Es scheint in der vegetabilischen Natur ein Uebergang zwischen mehrern Säuren statt zu finden, deren Eigenschaften mit der ihrigen Aehnlichkeit haben. Man findet sie zusammen mit Zitronensäure, Weinsteinsäure, Traubensäure im Most, und zwar in Verhältnissen, welche nach der Reife der Trauben variiren. Die Aepfelsäure wurde von Scheele entdeckt in den sauren Aepfeln; man fand sie auch in den Vogelbeeren, und da man sie daraus sehr rein abscheiden konnte, so nannte man sie auch Spiersäure. Sie existirt entweder frei oder gesättigt in fast allen Obstarten, vorzüglich in den rothen Früchten und findet sich auch in andern Pflanzentheilen.

Nach Pelouze schmilzt die Aepfelsäure bei 83° und zersetzt sich bei 176° in Wasser und zwei Brenzsäuren, die er Maleal- und Paramalealsäure nennt. Die Malealsäure ist ein farbloses Liquidum, welches leicht krystallisirt. Die Paramalealsäure bleibt größtentheils am Boden der Retorte als krystallinische Masse. Operirt man im Oelbad mit 10 Grammen, so ist die Reaction in zwei Stunden vollendet. Bei 200° würde man viel mehr Malealsäure erhalten. Bei 150° dagegen herrscht die Paramalealsäure vor, allein die Reaction geht dann sehr langsam.

Dieses veränderliche Verhalten erklärt sich leicht, denn unter Einwirkung des Wassers und der Wärme verwandelt sich die Malealsäure in Paramalealsäure. Um also die erste zu erhalten, muß man sie durch eine rasche Destillation dem Einflusse derjenigen Ursachen zu entziehen suchen, welche sie in Paramalealsäure verwandeln.

Die Aepfelsäure krystallisirt sehr schwierig und ist deshalb auch mühsam von den sie verunreinigenden Substanzen zu scheiden. Sie zerfließt an der Luft und ist im Wasser und Weingeist leicht löslich. Sie schmeckt stark sauer und gleicht hierin der Zitronen- und Weinsteinsäure.

Kochende Salpetersäure verwandelt sie schnell in Sauerkleesäure. Weder durch Kalk- noch Barytwasser wird sie getrübt, und eben so wenig durch salpetersaures Blei, Quecksilber oder Silber. Dagegen liefert sie mit essigsaurem Blei einen weißen Niederschlag, der sich aber allmählig wieder auflöst, und nachher in zarte glänzende Kryställchen sich verwandelt. Im kochenden Wasser wird dieses Salz weich, löst sich nur wenig darin auf, und läßt sich gleich weichem Harze in Fäden ziehen.

Mit Kali und Natron bildet es zerfließliche in Weingeist unlösliche Salze. Mit Magnesia und auch mit Zinkoxyd liefert sie leicht krystallisirbare Salze.

Erhitzt man sie mit einem Kaliüberschuß bis zu 150°, so verwandelt sie sich in oxalsaures und essigsaures Kali; eine ähnliche Umwandlung erleidet sie durch Salpetersäure. Ist die Aepfelsäure nicht von allem Extractivstoff befreit, so

kann sie den kohlensauren Kalk nicht gänzlich zersetzen, es sey denn, daß sie in solcher Menge vorhanden wäre, um ein saures Malat bilden zu können. Ist sie aber rein, so kann sie durch Kreide vollkommen gesättigt werden. Die Bildung des Bimalates, welches im Wasser etwas löslich ist, findet jedesmal statt, wenn man unreine Aepfelsäure durch Kreide zu sättigen sucht, und man bedient sich dieses Mittels, die Aepfelsäure von mehrern andern Säuren, wie z. B. von der Zitronensäure, Weinsteinsäure, Traubensäure, Oxalsäure zu scheiden, welche unter gleichen Umständen fast unlösliche Neutralsalze bilden.

Die Aepfelsäure ist stets wasserhaltig, wenn sie nicht mit Basen verbunden ist. Nach Liebig ist sie genau wie die Zitronensäure zusammengesetzt, man hat demnach für die wasserfreie Säure die Formel $C^8 H^4 O^4$ und für die wasserhaltige $C^8 H^4 O^4, H^2 O$. Uebrigens herrscht über die Formel der Aepfelsäure durchaus keine Ungewißheit, wie dieß bei der Zitronensäure der Fall ist.

Man kann die Aepfelsäure auf verschiedene Weise bereiten. Donavan wendete die Vogelbeeren zuerst an, und erhielt die Säure ganz rein, mittelst äpfelsaurem Blei, welches im kalten Wasser fast ganz unlöslich ist, sich aber in kochendem Wasser merklich auflöst. Man sammelt die Vogelbeeren, wenn sie fast ganz reif sind, zerstößt sie in einem Mörser und preßt den Saft aus. Hierauf kocht man den Saft, klärt ihn mit Eiweiß und digerirt ihn mit Bleioxyd oder mischt ihn mit essigsaurem Blei. Der sich bildende Niederschlag von äpfelsaurem Blei wird wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, und dann mit destillirtem Wasser gekocht; die kochende Flüssigkeit wird filtrirt und liefert beim Erkalten das Bleisalz in feinen glänzenden weißen Nadeln. Der beim Kochen mit destillirtem Wasser bleibende Rückstand wird wiederholt auf gleiche Weise behandelt. Die Flüssigkeiten, aus welcher äpfelsaures Blei heraus krystallisirt ist, die aber noch mit Bleimalat gesättigt sind, werden immer bei der nächsten Behandlung statt des reinen Wassers angewendet. Will man ganz reine Krystalle darstellen, so löst man das einmal krystallisirte Salz wieder in kochendem

Wasser, und läßt es aufs Neue krystallisiren. Man pulverisirt es nachher fein, mischt es mit Wasser und leitet einen Strom Schwefelwasserstoff durch. Das erzeugte Schwefelblei wird durch Filtriren abgeschieden und die Auflösung nachher bis zur Syrupdicke abgedampft. Beim Erkalten liefert sie unregelmäßige nadelförmige Krystalle, welche verworren durch einander anschießen.

Liebig bereitet sehr reine Aepfelsäure auf folgende Weise. Zu dem mit Knochenschwarz gekochten und filtrirten Vogelbeerensaft wird etwas Kali gegossen, um doppeltweinsteinsaures Kali zu bilden, wobei aber ein Kaliüberschuß möglichst vermieden werden muß. Nachdem die Flüssigkeit abgedampft worden, wird sie mit Weingeist verdünnt, um das erzeugte Bitartrat zu fällen. Hierauf destillirt man dieselbe, um den Alkohol wieder zu erhalten, und setzt die Destillation so lange fort, bis der Rückstand Syrupkonsistenz angenommen hat. Die Behandlung mit Alkohol wird wiederholt, um den Schleim gänzlich abzuscheiden. Der von der zweiten Destillation erhaltene Rückstand wird mit vielem Wasser verdünnt und mit essigsaurem Blei versetzt; man erhält dann äpfelsaures Blei, welches ausgesüßt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Um die Säure gänzlich zu reinigen, konzentrirt man sie, verdünnt dann mit Alkohol und sättigt sie zur Hälfte durch Ammoniak. Das also erhaltene doppeltäpfelsaure Salz läßt man krystallisiren und wendet es dann zur Bereitung von Bleimalat an, aus welchem sich die Säure wieder durch Schwefelwasserstoff abscheiden läßt.

Ein anderes Verfahren besteht darin, daß man den Vogelbeersaft durch kohlensauren Kalk sättigt, wodurch man ein lösliches doppeltäpfelsaures Salz erhält; diesem wird dann, nachdem die Flüssigkeit filtrirt worden, kohlensaures Natron zugesetzt, einige Minuten lang mit etwas Kalkmilch gekocht, wodurch der Farbstoff abgeschieden wird, und hierauf essigsaures Blei zugegossen; das erhaltene Bleisalz kann dann wieder durch Schwefelwasserstoff zersetzt werden. Man könnte auch die an Kalk gebundene Aepfelsäure durch Schwefelsäure zersetzen, und den schwefelsauren Kalk durch Alkohol von der

Säure scheiden, allein man erhält sie auf diese Weise minder rein.

Der Saft von der Hauswurz (Sempervivum tectorum) eben so wie der Vogelbeersaft behandelt, liefert auch Aepfelsäure.

3111. Aepfelsaure Salze (Malates). Die Aepfelsäure enthält viermal mehr Sauerstoff, als die Oxyde, welche sie neutralisiren. Sie bildet außer Neutralsalzen auch saure und basische. Fast alle neutralen Malate sind im Wasser löslich, und viele derselben lösen sich sehr leicht darin auf. Die unlöslichen oder schwierig löslichen Malate lösen sich leichter in einem Säureüberschuß auf; dagegen sind die im neutralen Zustande leicht löslichen Malate minder löslich, wenn sie sauer sind. Die basischen Malate sind fast alle unlöslich, oder wenigstens sehr schwierig löslich. Man kennt übrigens ihr Sättigungsverhältniß noch viel zu wenig. Die sauren Salze scheinen doppelt so viel Säure als die neutralen zu enthalten.

Das neutrale äpfelsaure Kali, Natron und Ammoniak sind sehr löslich und zerfließen an der Luft; die sauren äpfelsauren Salze dieser Basen aber sind minder löslich und krystallisiren. Baryt bildet mit der Aepfelsäure leichtlösliche Verbindungen, deren Auflösungen beim Abdämpfen gummiähnliche Massen liefern, wenn das Salz neutral ist, oder Säureüberschuß hat; das basische Salz dagegen ist unlöslich. Der neutrale äpfelsaure Strontian ist wie das entsprechende Barytsalz sehr löslich, und wird auch in derselben Form erhalten; das saure Salz dieser Basis ist jedoch schwerauflöslich. Dasselbe Verhalten zeigen die entsprechenden Manganoxydulsalze. Das Eisenoxydsalz bildet ein neutrales krystallisirbares Salz, welches im Wasser und Weingeist auflöslich ist und deliquescirt; außer diesem aber auch noch ein gelbes, unlösliches basisches Salz. Das äpfelsaure Quecksilberoxyd ist unkrystallisirbar; durch Wasser wird es in ein saures auflösliches und in ein basisches Salz zersetzt, welches letztere einen Niederschlag bildet.

Werden die Malate erhitzt, so blähen sie sich auf, zersetzen sich und liefern die gewöhnlichen Produkte, welche man

durch trockne Destillation der Salze mit vegetabilischen Säuren erhält. Am leichtesten lassen sich die äpfelsauren Salze erkennen, wenn man äpfelsaures Blei erzeugt und nun prüft, ob das erhaltene Salz die Eigenschaften besitzt, welche weiter unten bezeichnet werden.

Aepfelsaures Kali. Zuweilen kommt die Aepfelsäure schon in der Natur mit Kali verbunden vor. Das Neutralsalz zieht das Wasser aus der Luft stark an und zerfließt. Das saure Salz ist dagegen an der Luft unveränderlich und löst sich in Alkohol nicht auf.

Aepfelsaurer Baryt. Es ist ein neutrales wasserfreies Salz, welches man erhält, wenn man Aepfelsäure mit kohlensaurem Baryt behandelt. Die Sättigung ist schwierig und gelingt nur unvollkommen. Dampft man aber die Flüssigkeit ab, so setzt sich das neutrale Salz in weißen, nicht krystallinischen Krusten ab, die sowohl im kalten als im kochenden Wasser unlöslich sind. Das saure Barytmalat ist dagegen sehr leicht löslich.

Aepfelsaurer Kalk. Ein Theil des neutralen Salzes löst sich in 147 Th. Wasser von 12° C und 65 Th. kochenden Wassers auf. Die warme gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten kleine krystallinische Körner ab, die fast wie Salpeter schmecken. Es schmilzt in der Hitze zu einer harzähnlichen Masse. Nach Grotthus löst es sich leicht in Wasser auf, welches schon andere Salze, wie z. B. Chlornatrium, Chlorcalcium, Salpeter, Salmiak ꝛc. enthält.

Aus einer lauwarmen Auflösung von äpfelsaurem Kalk fällt bei Zusatz von etwas Kali ein basisches Doppelsalz nieder. In der Flüssigkeit bleibt ein saures Salz aufgelöst, welches zu einer gummiähnlichen Masse austrocknet,

Das Kalkbimalat löst sich in der 50fachen Gewichtsmenge Wassers von 12° auf; es krystallisirt in sechsseitigen Prismen, mit zwei gegenüberliegenden breiten Seitenflächen und zweiflächiger Endzuschärfung. In Alkohol ist es unlöslich; man findet es in vielen Pflanzen, wie z. B. in der Hauswurz. Scheidet man es aus Pflanzen, so ist es stets mit Extractivstoff gemengt, welche die Krystallisation sehr erschwert.

Aepfelsaure Magnesia. Auch dieses Salz findet sich zuweilen schon gebildet in der Natur vor. Das neutrale Salz liefert Krystalle, welche sich an der Luft nicht verändern und 28 Th. Wasser zur Auflösung erfordern. Ein Säureüberschuß macht sie zerfließlich, und durch Kalizusatz wird daraus ein Doppelsalz gefällt. Das wohl ausgetrocknete Salz enthält $MgO,C^8H^4O^4,H^2O$; krystallisirt enthält es außerdem noch H^6O^4, welches erst bei 150° gänzlich sich verflüchtigt.

Aepfelsaure Thonerde. Sie löst sich im Wasser auf und bildet beim Konzentriren durch Abdampfen eine gummiähnliche Masse; Ammoniak fällt die Auflösung derselben nicht. Diese Thatsache ist einem allgemeinen, schon öfter erwähnten Gesetze (§. 1649) untergeordnet. Auch das Kupferoxyd wird nur zum Theil durch Kali aus seiner Verbindung mit Aepfelsäure gefällt; das Eisenoxyd aber durchaus nicht.

Aepfelsaures Zink. Das neutrale Zinkmalat krystallisirt in vierseitigen Prismen. Ein Theil desselben erfordert 55 Th. kaltes und viel weniger kochendes Wasser zur Auflösung. Das siedende Wasser zersetzt es aber zugleich in ein basisches und saures Salz. Bis auf 100° erhitzt, giebt es 10 Proz. Wasser ab, und wird undurchsichtig, ohne jedoch seine Form zu verlieren. Noch mehr und zwar bis auf 120° erhitzt, verliert es noch ebenso viel Wasser und es bleibt dann ein zusammenhängendes Pulver zurück, welches das wasserfreie Neutralsalz ist. Das wasserhaltige Salz enthält 6 Atome Wasser. Erhitzt man es stark, so zersetzt es sich. Es enthält:

1 At. Aepfelsäure . .	718,24	oder	58,80
1 At. Zinkoxyd . .	503,32		51,20
1 At. bei 120° getrocknetes Salz	1221,56		100,00

Das doppeltäpfelsaure Zink krystallisirt leicht in schönen Quadratoctaedern. Es enthält genau so viel Wasser, daß der Sauerstoffgehalt desselben doppelt so groß als der der Basis ist. Es schmilzt in seinem Krystallwasser, wenn es erhitzt wird, bläht sich zuletzt auf und entwickelt Dämpfe.

Das basische Salz, welches das Neutralsalz liefert, wenn man es durch kochendes Wasser zersetzt, ist ein weißes Pulver.

Aepfelsaures Blei. Es löst sich kaum merklich in kaltem Wasser auf, das kochende Wasser nimmt eine gewisse Menge davon auf, läßt dasselbe aber beim Erkalten wieder fallen, und zwar in weißen glänzenden Blättchen. Fällt es aus kalten Flüssigkeiten nieder, so erscheint es anfangs pulverig, wird aber bald krystallinisch, besonders wenn es erwärmt wird. Schon in der Siedhitze des Wassers schmilzt es und löst sich dann nur schwierig im Wasser auf. Will man kochendes Wasser ganz damit sättigen, so pulverisirt man es zuerst und schüttet das Pulver dann in kleinen Portionen nach und nach hinein. Man weiß bis jetzt nicht, ob es wasserfrei ist. Das wasserfreie Salz würde enthalten:

1 At. Bleioxyd . . .	1394,50	oder	66,0
1 At. Aepfelsäure . .	718,24		34,0
	2112,74		100,0

was auch in der That wenig von dem Resultate abweicht, welches die Analyse des entwässerten Salzes liefert.

Mit dem äpfelsauren Blei bildet das Ammoniakmalat ein auflösliches unkrystallisirbares Doppelsalz, und mit dem Zinkmalat aber ein unlösliches Salz, das man erhält durch Vermischen des Bleiacetats mit äpfelsaurem Zink.

Aepfelsaures Silber. Mischt man Auflösungen von neutralem salpetersaurem Silber und Ammoniakbimalat, so erhält man einen Niederschlag von neutralem Silbermalat, welches körnig und weiß von Farbe ist, aber bei starkem Trocknen gelb wird. Erhitzt man es nach dem Trocknen, so schmilzt es, zersetzt und bläht sich etwas auf, indem es einen empyreumatischen Geruch verbreitet; zuletzt bleibt metallisches Silber. Dieses Salz ist in kochendem Wasser löslich, aber es reduzirt sich zugleich und setzt metallisches Silber ab.

Malealsäure.

Syn. Brenzäpfelsäure (Acide maléique).

Vauquelin, Ann. de Ch. et Ph. VI, 337. Braconnot, ebendas. VIII, 149. Lassaigne, ebendas. XI, 93. Pelouze, ebendas. LV, 72. u. Erdmann ꝛc. J. f. p. Ch. III, 26.

3111. Diese Säure erhält man durch Destillation der Aepfelsäure bei einer Temperatur von 200°. Es entbindet sich ein Liquidum, welches bald krystallisirt und ganz aus Malealsäure besteht. Die sich bildenden Krystalle sind wasserhaltig, verlieren aber bei 160° ihr Wasser, und verwandeln sich in wasserfreie Malealsäure. Erhitzt man sie nur so weit, daß die Temperatur zwischen 130 und 160° zu stehen kommt, so verlieren sie noch Wasser, vorausgesetzt, daß dieses unmittelbar der Einwirkung des Rückstandes entzogen wird, weil es sonst wieder auf denselben niederfallen könnte, und dann würde sich die Malealsäure in Paramalealsäure verwandeln.

Die Malealsäure bildet geschobene Säulen, die sich an der Luft nicht verändern; sie schmeckt stark sauer, aber dabei sehr widrig und eckelhaft. Bei 135° schmilzt sie und krystallisirt beim Wiedererkalten zu einer perlmutterglänzenden Masse, die aus divergirenden Nadeln besteht. Bei 160° kocht sie und sublimirt in Form feiner Nadeln. Auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet sie einen weißen sauern Rauch, der stark zum Husten reizt. Sie löst sich in dem doppelten Gewichte Wassers von 10° auf und ist auch im absoluten Alkohol sehr auflöslich.

Eine Auflösung von Malealsäure fällt das Kalkwasser nicht, bildet aber mit essigsaurem Blei weiße Flocken, welche allmählig halbdurchsichtig werden, und gekochter Stärke gleichen. Mit Wasser zerrührt und auf ein Filter gebracht, vermindert sich ihr Volum allmählig, und nach einiger Zeit findet man sie in glänzende Nadeln verwandelt. Die wasserhaltige Malealsäure enthält:

8 At. Kohlenstoff	306,0	oder	41,84
4 At. Wasserstoff	25,0		3,41
4 At. Sauerstoff	400,0		54,75
$C^8H^2O^3H + ^2O$ =	731,0		100,00

In diesem Zustande würde sie mit der wasserfreien Zitronensäure isomorph seyn; allein man kann ihr das Wasser entziehen und dann gleicht sie der gewöhnlichen Zitronensäure nicht mehr.

Die wasserfreie Malealsäure existirt nicht allein in den Salzen, sondern läßt sich auch durch bloße langsame Destillation darstellen, wenn man nämlich Sorge trägt, die letzten Produkte allein aufzufangen. Leichter würde man ohne Zweifel das Wasser wegschaffen können, wenn man wasserfreie Phosphorsäure hierzu anwenden würde. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 57° und kocht bei 276°. Sie ist leichter als die wasserhaltige Säure der Veränderung unterworfen, und sobald sie etwas über ihren Siedepunkt erhitzt wird, liefert sie Gas und färbt sich. Sie enthält:

8 At. Kohlenstoff	. 306,08	oder	49,45
2 At. Wasserstoff	. . 12,50		2,02
3 At. Sauerstoff	. . 300,00		48,53
	618,58		100,0

Malealsaure Salze oder Maleate (Maléates). Diese Salze sind noch wenig untersucht. Im neutralen Zustande enthält die Säure dreimal mehr Sauerstoff als die Basis; die meisten sind auflöslich und haben hinsichtlich ihres Hauptverhaltens viel Aehnlichkeit mit den bernsteinsauren Salzen.

Malealsaures Kali. Es krystallisirt in farnkrautähnlichen Blättchen und zieht etwas Feuchtigkeit aus der Luft an.

Malealsaurer Baryt. Dieses Salz ist ziemlich auflöslich und krystallisirt in glänzenden Blättchen. Es erscheint beim Zusammenmischen von Chlorbarium und malealsaurem Kali, anfangs als Niederschlag, löst sich aber wieder auf, und krystallisirt dann an den Gefäßwänden. Gießt man Malealsäure in Barytwasser, so entsteht ein weißer Niederschlag, der in wenigen Augenblicken sich in krystallinische Blättchen umwandelt. Ueberschüssiges Barytwasser löst den Niederschlag wieder auf.

Vauquelin, Ann. de Ch. et Ph. VI, 337. Braconnot, ebendas. VIII, 149. Lassaigne, ebendas. XI, 93. Pelouze, ebendas. LV, 72. u. Erdmann ꝛc. J. f. p. Ch. III, 26.

3111. Diese Säure erhält man durch Destillation der Aepfelsäure bei einer Temperatur von 200°. Es entbindet sich ein Liquidum, welches bald krystallisirt und ganz aus Malealsäure besteht. Die sich bildenden Krystalle sind wasserhaltig, verlieren aber bei 160° ihr Wasser, und verwandeln sich in wasserfreie Malealsäure. Erhitzt man sie nur so weit, daß die Temperatur zwischen 130 und 160° zu stehen kommt, so verlieren sie noch Wasser, vorausgesetzt, daß dieses unmittelbar der Einwirkung des Rückstandes entzogen wird, weil es sonst wieder auf denselben niederfallen könnte, und dann würde sich die Malealsäure in Paramalealsäure verwandeln.

Die Malealsäure bildet geschobene Säulen, die sich an der Luft nicht verändern; sie schmeckt stark sauer, aber dabei sehr widrig und eckelhaft. Bei 135° schmilzt sie und krystallisirt beim Wiedererkalten zu einer perlmutterglänzenden Masse, die aus divergirenden Nadeln besteht. Bei 160° kocht sie und sublimirt in Form feiner Nadeln. Auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet sie einen weißen sauern Rauch, der stark zum Husten reizt. Sie löst sich in dem doppelten Gewichte Wassers von 10° auf und ist auch im absoluten Alkohol sehr auflöslich.

Eine Auflösung von Malealsäure fällt das Kalkwasser nicht, bildet aber mit essigsaurem Blei weiße Flocken, welche allmählig halbdurchsichtig werden, und gekochter Stärke gleichen. Mit Wasser zerrührt und auf ein Filter gebracht, vermindert sich ihr Volum allmählig, und nach einiger Zeit findet man sie in glänzende Nadeln verwandelt. Die wasserhaltige Malealsäure enthält:

8 At. Kohlenstoff	306,0	oder	41,84
4 At. Wasserstoff	25,0		3,41
4 At. Sauerstoff	400,0		54,75
$C^8H^2O^4H + {}^2O$ =	731,0		100,00

In diesem Zustande würde sie mit der wasserfreien Zitronensäure isomorph seyn; allein man kann ihr das Wasser entziehen und dann gleicht sie der gewöhnlichen Zitronensäure nicht mehr.

Die wasserfreie Malealsäure existirt nicht allein in den Salzen, sondern läßt sich auch durch bloße langsame Destillation darstellen, wenn man nämlich Sorge trägt, die letzten Produkte allein aufzufangen. Leichter würde man ohne Zweifel das Wasser wegschaffen können, wenn man wasserfreie Phosphorsäure hierzu anwenden würde. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 57° und kocht bei 276°. Sie ist leichter als die wasserhaltige Säure der Veränderung unterworfen, und sobald sie etwas über ihren Siedepunkt erhitzt wird, liefert sie Gas und färbt sich. Sie enthält:

8 At. Kohlenstoff	.	306,08	oder 49,45
2 At. Wasserstoff	. .	12,50	2,02
3 At. Sauerstoff	. .	300,00	48,53
		618,58	100,0

Malealsaure Salze oder Maleate (Maléates). Diese Salze sind noch wenig untersucht. Im neutralen Zustande enthält die Säure dreimal mehr Sauerstoff als die Basis; die meisten sind auflöslich und haben hinsichtlich ihres Hauptverhaltens viel Aehnlichkeit mit den bernsteinsauren Salzen.

Malealsaures Kali. Es krystallisirt in farnkrautähnlichen Blättchen und zieht etwas Feuchtigkeit aus der Luft an.

Malealsaurer Baryt. Dieses Salz ist ziemlich auflöslich und krystallisirt in glänzenden Blättchen. Es erscheint beim Zusammenmischen von Chlorbarium und malealsaurem Kali, anfangs als Niederschlag, löst sich aber wieder auf, und krystallisirt dann an den Gefäßwänden. Gießt man Malealsäure in Barytwasser, so entsteht ein weißer Niederschlag, der in wenigen Augenblicken sich in krystallinische Blättchen umwandelt. Ueberschüssiges Barytwasser löst den Niederschlag wieder auf.

Malealsaurer Kalk. Er bildet kleine Nadeln, die wenig löslich und an der Luft unveränderlich sind. Eine konzentrirte Auflösung von Chlorcalcium trübt jedoch das malealsaure Kali nicht; aus dem Gemenge setzt sich erst nach einigen Tagen malealsaurer Kalk ab; hat sich dieses Salz einmal gebildet, so löst es sich nur schwierig wieder auf.

Malealsaures Blei. Es ist wenig löslich. Bereits weiter oben wurde das Verhalten erwähnt, welches dieses Salz zeigt, wenn es durch doppelte Wahlverwandtschaft gebildet wird. Gießt man essigsaures Blei in eine sehr verdünnte Auflösung von Malealsäure, so erhält man nach einigen Minuten einen weißen Niederschlag in glänzenden glimmerähnlichen Blättchen. Mit konzentrirten Auflösungen und Bleizuckerüberschuß verdickt sich die Flüssigkeit zu einer zitternden kleisterähnlichen Masse, die gerade wie die vorige, sich nach und nach in glimmerähnliche Krystalle umwandelt.

Das krystallisirte malealsaure Blei enthält 15,5 Proz. Krystallwasser nach Pelouze, und besteht aus:

1 At. Malealsäure	618,5	26,3
1 At. Bleioxyd	1395,0	59,3
6 At. Wasser	337,5	14,4
	2351,0	100,0

Paramalealsäure. (Acide paramaléique).

Braconnot, Ann. de Ch. et de Ph. VIII, 149. Lassaigne ebendas. XI, 93. Pelouze, Erdmann und Schweig. Seidel J. f. prakt. Ch. III, 26.

5112. Diese Säure erzeugt sich in geringer Menge immer bei der Destillation der Aepfelsäure; die Menge derselben nimmt aber zu, wenn man diese Säure lange in einer Temperatur von ungefähr 150° erhält. Man kann sie auch aus Malealsäure erzeugen, wenn man diese lange in einer Temperatur von 135° erhält oder auch längere Zeit in einer langen engen Röhre kochen läßt, so daß das sich entbindende Wasser unaufhörlich wieder auf die Säure niederfallen muß.

Die Paramaleaisäure krystallisirt in breiten farblosen Säulen, welche entweder sechsseitig oder rhomboidal, gestreift und gewöhnlich sehr zart sind. Ihr Schmelzpunkt ist ziemlich hoch und erst in einer Hitze, die 200° noch übersteigt, verflüchtigt sie sich. Zur Auflösung erfordert sie ungefähr 200 Th. Wasser; ihr Geschmack ist rein sauer.

Das paramaleaisaure Kali krystallisirt in prismatischen Blättchen und ist leicht löslich; auf gleiche Weise verhält sich das Natron- und Ammoniaksalz.

Der paramaleaisaure Kalk, Baryt und Strontian sind auflöslich und die Paramaleaisäure fällt die wäßrigen Auflösungen dieser Basen nicht.

Das paramaleaisaure Eisen ist dagegen unlöslich, und stellt sich ähnlich dem bernsteinsauren Eisen, als ein chamoisgelber Niederschlag dar.

Das paramaleaisaure Kupfer ist ebenfalls ein unlöslicher Niederschlag von schöner grüner Farbe.

Das paramaleaisaure Blei wird durch doppelte Wahlverwandtschaft erhalten, oder auch indem man eine Auflösung der Paramaleaisäure in ein aufgelöstes Bleisalz gießt. Diese Säure bildet in essigsaurem Blei, bei gewöhnlicher Temperatur einen Niederschlag, der nicht, wie das maleaisaure Blei, krystallisirt. In der Wärme löst sich dieser Niederschlag auf, und krystallisirt beim Erkalten ganz verworren.

Das paramaleaisaure Blei ist nicht nur ebenso zusammengesetzt, wie das maleaisaure Blei, sondern enthält auch dieselbe Menge Krystallwasser.

Die Paramaleaisäure fällt das salpetersaure Silber und bildet ein Salz, welches hinsichtlich seiner Unlöslichkeit besonders merkwürdig ist. Ein Theil Säure in 200,000 Th. Wasser aufgelöst, trübt das Silbernitrat noch sehr merklich. Der Niederschlag löst sich vollkommen in Salpetersäure auf. Noch empfindlicher als die Säure, reagiren die löslichen paramaleaisaure Salze auf die Silbersalze.

Die krystallisirte Paramaleaisäure enthält Wasser und wird durch die Formel $C^8H^2O^3,H^2O$ repräsentirt. Die was-

serfreie Säure, wie sie in dem Salze existirt, besteht aus $C^8H^2O^3$. In beiden Fällen also hat sie ganz dieselbe Mischung wie die Malealsäure.

Mekonsäure.

Synon. Mohnsäure, Opiumsäure. Lat. Acidum meconicum s. papavericum. Franz. Acide méconique.

Sertürner, Gilbert Ann. LV, 72. LVII, 183. LXIV, 65. Seguin, Ann. de Ch. XCII, 228. Choulant, Gilb. Ann. LVI, 349. Robiquet, Schweigg. LXVII, 382. u. Erdmann ꝛc. J. f. p. Ch. I, 279. Vogel, Schweig. J. XX, 196. Robinet, Journ. de Pharm. XI, 370. John, Berl. Jahrb. 1819. 156. Petit, Journ. de Pharm. XIII, 170. R. Hare ebendas. XIV, 65. Liebig, Erdmann J. f. p. Ch I, 279. Merk, Buchner Rep. XXXII, 87. Ure, Schweig. J. LIX, 234.

3113. Die Mekonsäure findet sich im Opium, und wurde zuerst 1804 von Seguin erwähnt. Sertürner entdeckte sie 1816 und gab ihr den Namen, den sie jetzt hat. Lange wurde sie mit zwei Säuren verwechselt, welche aus ihr entstehen, wenn sie entweder durch kochendes Wasser oder durch trockne Destillation zersetzt wird. Nach Liebig besteht sie aus

C^{14} . .	535,06	42,46
H^4 . .	25,00	1,98
O^7 . .	700,00	55,56
	1260,06	100,00

Die krystallisirte Säure verändert sich an der Luft nicht. Bis 100 oder 120° erhitzt, verliert sie 21,5 Proz. und zwar nicht bloß Wasser, sondern auch Kohlensäure, indem sie zum Theil zersetzt wird. Die Säure wird allmählig weiß und trübe. Diese Veränderung findet sehr schnell statt, wenn man bis 100 oder 120° erhitzt, indem sich dann sehr rasch Wasserdämpfe entwickeln, unter deren Einwirkung sie theilweise zersetzt wird. Sobald sie alles Wasser abgegeben hat, was sie verlieren kann, so hört auch die Zersetzung auf. Diese Wirkung tritt jedoch wieder ein, wenn man sie mit einer neuen Menge Wassers zusammenbringt. Wenn die Mekon-

säure unter der Mitwirkung des Wassers eine Veränderung erleidet, indem sie Kohlensäure verliert, so wird sie Metamekonsäure. Beim Trocknen der Mekonsäure wird nur wenig von dieser neuen Säure gebildet. Die getrocknete und wieder im Wasser aufgelöste Mekonsäure krystallisirt fast gänzlich und bildet durchsichtige Krystalle von der frühern Form.

Die getrocknete Mekonsäure wird durch noch höhere Steigerung der Temperatur fast ganz zerstört. Es destillirt anfangs eine besondere Säure über, die man Brenzmekonsäure genannt hat. Sie wird stets von etwas Wasser und Essigsäure begleitet, und ist zuerst sehr wenig gefärbt. Es destillirt hierauf ein Oel, welches erstarrt; dabei entbindet sich etwas Kohlensäure und sehr wenig brennbares Gas. Gegen Ende der Operation sublimiren sich oben an der Retorte einige weiße Krystalle einer eigenthümlichen zweiten Säure, welche wenig schmelzbar und schwierig auflöslich ist, und deren Eigenschaften bis jetzt auch nicht näher untersucht worden sind. Diese Krystalle verschwinden, wenn die Hitze im Destillapparat zunimmt.

Die Mekonsäure löst sich leicht im Wasser auf, und besonders im heißen, von welchem 4 Theile zu 1 Theil Säure erforderlich sind. Wird die erhaltene Flüssigkeit eine Zeit lang im Kochen erhalten, so wird sie allmählig gelb und zuletzt dunkelbraun. Es entbindet sich dabei Kohlensäure, und die Mekonsäure verwandelt sich in Metamekonsäure, auf welche das Wasser nicht mehr zerstörend einwirkt. Diese Umwandlung kann schon im Wasserbad vor sich gehen, wenn die Mekonsäure mehrere Tage lang in dieser Temperatur erhalten wird. Die neue Säure fällt beim Erkalten zu Boden. Leichter noch findet deren Bildung statt, wenn man ein mohnsaures Salz mit einer Säure kocht, die es zersetzen, und seiner Basis sich bemächtigen kann.

Die mekonsauren Krystalle sind weiße, durchsichtige glimmerartige Schüppchen. In der Kälte oder selbst in mäßiger Wärme, wird sie weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure verändert. Nicht sehr verdünnte Salpetersäure zerstört sie und erzeugt Sauerkleesäure daraus.

Um sie aus Opium darzustellen, behandelt man nach Gregory die, Behufs der Morphinbereitung, mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser erhaltene Opiuminfusion mit so viel Chlorcalcium, als zur Fällung der Schwefelsäure und Mohnsäure nöthig ist, wobei dann beide Säuren als Kalksalze niederfallen. Man wäscht den Niederschlag zuerst mit Wasser und dann mit kochendem Weingeist. 10 Theile desselben werden hierauf mit 100 Theilen Wasser zerrührt und bis auf ungefähr 90° erhitzt. Man gießt dann unter beständigem Umrühren so viel reine Salzsäure, als zur Auflösung des mekonsauren Kalks erforderlich ist, der den größten Theil des Niederschlags bildet. Es bleibt schwefelsaurer Kalk zurück. Die Flüssigkeit wird nun sogleich auf ein zuvor mit Salzsäure ausgewaschenes Filter gegeben, und setzt dann beim Erkalten eine Menge kleiner glänzenden Krystalle von doppeltmekonsaurem Kalk ab. Man preßt diese zwischen Leinentuch aus, löst sie warm wieder auf, und fügt noch 5 Theile Salzsäure hinzu. Man erhitzt sie noch einige Augenblicke, läßt aber die Temperatur nicht auf 100° steigen. Hierauf läßt man sie erkalten, wobei sich dann krystallisirte Mekonsäure absetzt. Zuweilen ist diese mit leichterem und selbst noch weißerem doppeltmekonsaurem Kalk gemengt; in diesem Falle muß man die Behandlung mit Salzsäure wiederholen, oder die Krystalle des Kalksalzes durch Schlämmen absondern.

Zur Reinigung der Mohnsäure von dem beigemischten Farbstoff räth Robiquet, sie fein zu reiben, durch eine verdünnte Aetzkaliauflösung zu sättigen, mit Hülfe der Wärme das Salz in etwas Wasser aufzulösen, dann erkalten zu lassen, und das sich bildende Magma auszudrücken. Man löst hierauf das Salz wieder auf, um es aufs Neue krystallisiren zu lassen, und zersetzt es dann durch Salzsäure gerade wie den mekonsauren Kalk.

Die übrigen Methoden zur Bereitung des Morphins eignen sich nicht so gut zur Gewinnung der Mekonsäure; übrigens kann man dieselbe immer noch durch Behandlung der Rückstände nebenbei gewinnen.

Läßt man eine Opiuminfusion mit Magnesia kochen, so bildet die Mekonsäure mit dieser Basis ein unlösliches Dop-

pelsalz. Gießt man Ammoniak in die Opiuminfusion, so entsteht Doppelsalz von mohnsaurem Kalk und Ammoniak, welches größtentheils niederfällt, während zugleich aber auch ein Theil aufgelöst bleibt.

Die Mekonsäure ist als ein wirksames Mittel gegen den Bandwurm empfohlen worden.

5114. Mekonsaure Salze oder Mekonate (Méconates). Noch sind unsere Kenntnisse über diese Salze sehr mangelhaft wegen der verschiedenen Säuren, die man bisher für eine einzige hielt. Diese Salze sind entweder neutral, sauer oder basisch. Die sauern Mekonate sind sehr fest an die Basen gebunden, so daß selbst sehr starke Säuren, sie ihnen nur schwierig entreißen können.

Eine sehr charakteristische Eigenschaft der Mekonsäure oder der mekonsauren Salze besteht darin, mit dem Eisenoxyd ein schönes dunkelroth gefärbtes Salz zu bilden. Durch die schwefelichte Säure oder Zinnoxydul wird diese Farbe wieder zerstört; durch Luft aber und durch Salpetersäure wird sie wieder herstellt.

Das mekonsaure Kali und Natron verlieren durch einen Säureüberschuß ihre Löslichkeit; die Mekonate von Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd rc. sind entweder wenig oder gar nicht im Wasser löslich, wenn sie neutral sind, werden aber durch einen Ueberschuß von Säure ziemlich auflöslich. Im Allgemeinen sind die mekonsauren Salze im Alkohol unlöslich, und man kann das mekonsaure Natron darstellen, indem man eine weingeistige Opiumauflösung durch in Weingeist aufgelöstes essigsaures Natron fällt. Man erhält es auch, wenn man mohnsauren Baryt mit aufgelöstem schwefelsaurem Natron digerirt.

Mekonsaures Blei. Es ist wasserfrei und fast ganz im Wasser unauflöslich. Der Schwefelwasserstoff zersetzt das im Wasser aufgeschlämmte mohnsaure Blei und macht die Säure frei.

Mekonsaures Silber. Gießt man in eine Auflösung von Mekonsäure salpetersaures Silber und fügt noch etwas mehr Salpetersäure hinzu, als zur Auflösung des Nie-

C^{20} . . .	765,2	54,07
H^{8} . . .	50,0	3,53
O^{6} . . .	600,0	42,40
	1415,2	100,00

Die wasserfreie Säure würde dagegen bestehen aus:

C^{20} . . .	765,2	58,7
H^{6} . . .	37,5	2,9
O^{5} . . .	500,0	38,4
	1302,7	100,0

Diese Säure bildet mit Bleioxyd ein unlösliches, wasserfreies Neutralsalz, welches enthält:

1 At. Brenzmekonsäure .	1302,7	48,3
1 At. Bleioxyd	1395,0	51,7
	2697,7	100,0

Die Bildung der Brenzmohnsäure geschieht ganz nach den früher in dieser Hinsicht schon erwähnten Gesetzen und läßt sich durch folgende Formeln am besten ausdrücken:

1 At. $C^{14}H^{4}O^{7}$ Mekonsäure.
davon abgezogen C^{4} O^{4} Kohlensäure.

½ At. $C^{10}H^{4}O^{3}$ Brenzmekonsäure.

Will man ferner die Brenzmekonsäure von der Metamekonsäure ableiten, so verhält es sich auf gleiche Weise, denn man hat dann

1 At. $C^{24}H^{8}O^{10}$ Metamekonsäure.
weniger C^{4} O^{4}

1 At. $C^{20}H^{8}O^{6}$ Brenzmekonsäure.

Zum Schlusse bemerken wir noch, daß die wasserhaltige Brenzmohnsäure isomerisch mit der trocknen Brenzzitronsäure und mit der wasserhaltigen Brenzschleimsäure zu seyn scheint.

Gerbsäure.

Synon. Gerbstoff. Tannin. Lat. Acidum tannicum; Principium adstringens. Acide tannique, Tannin.

Deyeux, Journal de Phys. XLII, 401. Seguin, Ann de Ch. XX, 15. Proust, Scherer J. II 252; X, 91. Bartoldi, ebend. VIII, 294. Karsten VII, 472. Vauquelin, Ann. de Ch. XLVI, 321. Trommsdorff, Gehlen allg. J. f. Ch. u. Ph. III, 111. Davy, ebendas. IV, 343. Wuttig, ebendas. VI, 194. Dörffurt, Berthollet, Proust, Fernandez und Bouillon Lagrange, ebendas. VI, 220. Cadet, n. J. d. Pharm. II, 1. 480. Schröder, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. VIII, 569. Sertürner, Schweigg. J. IV, 410. Berzelius, Scherer Ann. I, 421. Poggend. Ann. X, 257. Schweigg. J. LXII, 365. und dessen Lehrbuch III, 566. Giese, Scherer Ann. I, 459. A. Vogel, Taschenb. f. Scheidek. 1820. 74. C. G. Gmelin, ebend. 1820, 100. Pelletier und Caventou Ann. de Ch. et de Ph. XV, 337. Meißner, Berl. Jahrb. d. Ph. XXIX, 2, 61 u. 91. Pfaff, Schweigg. J. LII, 324. Geiger, Magaz. d. Pharm. XXV, 104. Löper, Trommsd. n. J. d. Pharm. V, 1. 339. Dümeril, Kastner Arch. XVI, 198. Nees v. Esenbeck, Brandes Arch. XXXI, 129. Buchner, dessen Rep. XXXIV, 393. und Keßler, ebend. XLII, 381. Holger, Geigers Mag. XXXI, 41. Büchner, neueste Entd. über den Gerbstoff. Frankf. 1833. Liebig und Pelouze, C. bm. Schw. Seidel J. f. p. Ch. II, 301 u. ff. Henry, ebend. III, 1. Payen, ebend. III, 6.

3117. Gerbsäure oder Gerbstoff wird eine Substanz genannt, welche in der Lohgerberei eine Hauptrolle spielt; es verbindet sich dieselbe mit der thierischen Haut und schützt sie so gegen Fäulniß. Der Gerbstoff verbindet sich ferner mit dem Eisenoxyd und liefert eine schwarze Farbe, welche die Basis der Tinte ist, und zum Schwarzfärben angewendet wird. Die gerbstoffhaltigen Substanzen wurden von ausgezeichneten Chemikern vielfältig untersucht, ohne daß man jedoch im Stande gewesen wäre, so reinen Gerbstoff daraus abzuscheiden, daß derselbe in krystallinischer Form sich dargestellt hätte.

Eine charakteristische Eigenschaft des Gerbstoffs ist die Fähigkeit, die Gallerte oder den Leim aus Auflösungen zu fällen, und damit eine unauflösliche Verbindung zu bilden. Da dieser Niederschlag aber fremdartige Körper mit niederreißen und die Gallerte offenbar durch verschiedene Stoffe

gefällt werden kann, so charakterisirt diese Eigenschaft den reinen Gerbestoff nicht hinreichend.

Die Abscheidung der Gerbsäure ist sehr schwierig und zwar, weil sie nicht krystallisirt und sich überdieß leicht mit basischen und mit sauren Verbindungen vereinigt. Diese Schwierigkeit erklärt zur Genüge, warum man mehrere Varietäten von Gerbstoff als eigenthümliche Substanzen aufgezählt hat, obschon es höchst wahrscheinlich ist, daß sie einem einzigen Stoffe die sie charakterisirenden Eigenschaften verdanken.

Da man früher alle diejenigen Substanzen Gerbstoffe nannte, welche die Gallerte fällten, und mit Eisenoxydsalzen einen grünen oder schwarzen Niederschlag gaben, so stellte man die natürlichen, in den Pflanzen vorkommenden Gerbestoffe in zwei Abtheilungen. Die eine Gerbstoffvarietät fällt die Eisenoxydsalze blauschwarz oder purpurfarbig, während die andere grüne Niederschläge damit giebt. Zu die erste Abtheilung gehört der in der Eichenrinde und in den Galläpfeln vorkommende Gerbstoff; zur zweiten gehört der in der Chinarinde, Katechu, dem Gummi Kino und der Fichten- und Tannenrinde befindliche Gerbestoff. Der auf die Farbe des gerbsauren Eisenoxydes sich gründende Unterschied genügt nicht, denn derselbe Gerbstoff kann die Eisenoxydsalze bei Einwirkung von Alkalien grün, und bei Säureeinfluß blau oder violett fällen.

Außer den in den Pflanzen vorkommenden Gerbstoffvarietäten giebt es auch kohlenähnliche Substanzen, welche Hatchett zuerst beobachtet hat, und die nachher von Chevreul näher untersucht worden sind; man erhält dieselben, indem man gewisse organ. Produkte mit Salpetersäure oder Schwefelsäure behandelt, die dann die Auflösungen von Thierleim ebenfalls fällen. Man nennt sie künstliche Gerbstoffe. Nach dem jetzigen Zustand unserer Kenntnisse in der organischen Chemie dürfen diese jedoch nicht zu den natürlich vorkommenden Gerbstoffen gestellt werden.

Der Gerbstoff findet sich in vielen Pflanzen und in verschiedenen Pflanzentheilen, hauptsächlich aber immer in den Rinden der Bäume. Nach Davy findet man in 100

Theilen der folgenden Stoffe die hier bezeichneten Quantitäten Extract oder Gerbstoff.

	Extract.	Gerbstoff.
Galläpfel . . .	37,5	27,4
Eichenrinde . . .	12,7	6,3
Roßkastanienrinde . .	11,0	4,3
Ulmenrinde . . .	—	2,7
Weidenrinde . . .	—	2,2
Innere Rinde von alten Eichen .	22,5	15,0
— — — jungen Eichen	23,1	16,0
— — — der Roßkastanie	18,5	15,2
Gefärbte innere Rinde von Eichen	10,0	4,0
Sicilianischer Sumach .	34,3	16,2
Malaga Sumach . .	32 5	10,4
Souchongthee . . .	32,5	10,0
Grüner Thee . . .	—	8,5
Bombay Katechu . .	—	54,3
Bengalische Katechu . .	—	48,1

3118. Da die Gerbsäure bisher noch nicht absolut rein dargestellt worden ist, so führen wir hier die verschiedenen bisher bekannten Bereitungsmethoden an. Vielleicht führen sie endlich auf einen Weg, auf dem sich ein besseres Resultat erzielen läßt. Die reinste Gerbsäure, die man bisher bereiten konnte, erhält man auf folgende Weise:

Man filtrirt durch grobe Leinwand eine heiße konzentrirte Galläpfelinfusion und drückt die Masse zugleich aus. Die durchgehende Flüssigkeit ist trübe und kann durch Filtriren nicht geklärt werden.

Man fügt nun etwas verdünnte Schwefelsäure hinzu, und rührt das Gemisch wohl um. Es bildet sich ein leichter Niederschlag, welcher die Substanzen, die die Flüssigkeit trübten, mit sich niederreißt, so daß diese durch Filtriren jetzt leicht geklärt werden kann. Man gießt nun vorsichtig etwas aufgelöstes kohlensaures Kali hinzu, bis sich kein Niederschlag mehr bildet. Dieser Niederschlag ist gerbsaures Kali; er wird auf einem Filter gesammelt und mit ganz kaltem Wasser ausgewaschen. Hierauf löst man ihn in verdünnter kochender Essigsäure auf und beim Erkalten der Flüssigkeit fällt nun

ein brauner Niederschlag zu Boden, welcher Essigsäure enthält. Die filtrirte Auflösung wird dann mit basisch essigsaurem Blei gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und so lange er noch feucht ist, mit Wasser zerrührt, und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Flüssigkeit, welche man erhält, wird im luftleeren Raum über einem Gefäß mit kohlensaurem Kali abgedampft. Der Gerbstöff bleibt in hellgelben, durchsichtigen gummiähnlichen Schuppen auf dem Gefäße zurück. Er ist noch mit etwas Gallussäure und einer braunen Substanz verunreinigt. Behandelt man ihn jetzt, nachdem er zu Pulver zerrieben worden, nach und nach mit kleinen Mengen Aether, so löst sich die Gallussäure auf. Wird der Rückstand sodann mit der erforderlichen Menge Schwefeläther in Berührung gebracht, so löst er sich fast gänzlich auf und hinterläßt nur eine unlösliche Verbindung von Gerbstoff und einer braunen Substanz. Die farblose Auflösung enthält nun bloß Gerbsäure.

Man kann auch den Gerbstoff aus den Galläpfeln auf folgende Weise ausscheiden. Man bereitet zuerst eine Galläpfelinfusion, filtrirt sie und gießt Ammoniak hinzu, bis sie nur noch schwach sauer reagirt; hierauf versetzt man sie mit aufgelöstem Chlorbarium, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Man läßt nun die Flüssigkeit, in welcher sich gallussaurer Baryt gebildet hat, in einem vollen und verkorktem Glase sich ruhig klären, trennt dann den Niederschlag durch Filtriren und wäscht ihn mit kaltem Wasser aus. An der Luft wird er etwas grau. Die Essigsäure aber, welche den gerbsauren Baryt auflöst, läßt diese grünlich-graue Substanz, welche sich auf Kosten einer kleinen Menge durch die Einwirkung der Luft zerstörten Gerbsäure gebildet hat, unaufgelöst zurück. Die Auflösung wird nun mit basisch essigsaurem Blei versetzt, und der erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Will man den Gerbstoff aus der Chinarinde ausscheiden, so digerirt man die zerstoßene Rinde mit angesäuertem Wasser. Die Säure verbindet sich mit den Pflanzenbasen der China und das freiwerdende Tannin löst sich auf. Versetzt man nun die Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali oder Magne-

sialhydrat, so erhält man einen Niederschlag von gerbsaurem Kali oder Magnesia. Dieser wird nun ausgewaschen, und Essigsäure zugegeben, welche eine rothe Substanz ungelöst zurückläßt; die Auflösung wird hierauf filtrirt, und mit basisch-essigsaurem Blei versetzt, wodurch ein Niederschlag von gerbsaurem Blei entsteht, der wiederum durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird, um die Gerbsäure frei zu machen. Die filtrirte Auflösung des Gerbstoffs wird bei abgehaltener Luft abgedampft, und bleibt nun mit etwas Farbstoff vermengt, zurück, von dem man es durch Wiederauflösen in etwas Wasser trennt.

Auch aus der Katechu läßt sich der Gerbstoff gewinnen, wenn man ihn aus der wäßrigen Auflösung dieses Extractes durch eine hinreichende Menge konzentrirte Schwefelsäure fällt, mit welcher er sich verbindet. Man wäscht diese Verbindung mit verdünnter Schwefelsäure, löst sie dann in Wasser auf, und sättigt die Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei.

Will man den Gerbstoff aus dem Gummi Kino scheiden, so fällt man ihn aus der wäßrigen Auflösung mit Schwefelsäure. Der erhaltene Niederschlag wird mit etwas kaltem Wasser ausgewaschen, und in kochendem wieder aufgelöst; die wieder erkaltete Flüssigkeit wird durch Barytwasser gesättigt, von dem man allmählig so viel zugiebt, bis die filtrirte Auflösung nicht mehr durch saures Chlorbarium getrübt wird. Man dampft dann bloß die Flüssigkeit noch unter dem Recipienten der Luftpumpe ab.

Die innere Fichten- und Tannenrinde liefert eine Infusion, welche frisch bereitet mit den Eisenoxydulsalzen einen schwarzblauen Niederschlag und eine dunkelgrüne Flüssigkeit geben. Mit essigsaurem Blei dagegen giebt diese Infusion einen Niederschlag von gerbsaurem Blei, dessen Säure die Eisenoxydsalze grün färbt.

Wir glaubten, diese verschiedenen, von Berzelius angegebenen oder abgeänderten Verfahrungsarten hier mittheilen zu müssen, weil man bei der Analyse nützliche Anwendung davon machen kann. Handelt es sich aber bloß um

die Bereitung des Gerbstoffs, so muß man das Verfahren von Pelouze anwenden, welches Laubert vor einigen Jahren zuerst flüchtig angedeutet hatte. Es beruht dasselbe auf der unmittelbaren Behandlung der Galläpfel mit Schwefeläther.

Laubert brachte z. B. zwei Unzen Galläpfelinfusion in vier Unzen Aether und ließ sie 24 Stunden darin. Das filtrirte und zur Trockne abgedampfte Produkt gab Gerbstoff, der noch etwas Gallussäure enthielt.

Behandelte er dieselben Galläpfel wiederholt durch Aether, so erhielt er noch reinern Gerbstoff.

3119. Pelouze wendet den bei Bereitung des Amygdalins gebrauchten Apparat von Robiquet und Boutron an. Es besteht aus einem langen und engen Vorstoß, der auf einer gewöhnlichen Wasserflasche aufgesetzt ist, und sich an seinem obern Ende in einen Pfropf von Krystallglas endigt.

Man bringt zuerst einen Baumwollendocht in die Röhrenmündung des Vorstoßes und darauf fein pulverisirte Galläpfel. Dieses Pulver wird gelinde zusammengedrückt, und wenn es den Vorstoß ungefähr zur Hälfte erfüllt, so gießt man diesen nun mit käuflichen Schwefeläther voll, verschließt dann den Apparat leicht mit dem Stöpsel und läßt ihn ruhig stehen.

Den andern Tag findet man in der Flasche zwei verschiedene Flüssigkeitsschichten; die eine sehr leichte und dünnflüssige Schicht schwimmt oben, während die andere viel dickere, syrupartige gelbe Flüssigkeit auf dem Boden des Gefäßes sich befindet. Man zieht das Pulver noch weiter aus!, so lange man bemerkt, daß das Volum der untern Flüssigkeitsschicht noch etwas zunimmt. Hierauf gießt man beide Flüssigkeiten in einen Trichter, dessen untere Oeffnung man mit dem Finger fest zuhält. Nach einigen Minuten, wenn beide Flüssigkeiten sich wieder in zwei verschiedene Schichten getrennt haben, läßt man die schwerere in eine Schale fallen, setzt die andere zur Destillation bei Seite, von der dann der Aether, woraus sie hauptsächlich besteht, wieder abgezo-

gen wird. Man wäscht die dicke Flüssigkeit zu wiederholten Malen mit reinem Schwefeläther aus, und trocknet sie dann auf einem Ofen, oder unter dem Recipienten der Luftpumpe. Es entbinden sich viel Aetherdämpfe und etwas Wasserdampf; die Masse vermehrt ihr Volum beträchtlich, und hinterläßt einen schwammigen, nicht krystallinischen, starkglänzenden Rückstand, der zuweilen farblos, oft aber auch blaßgelb ist. Dieser Rückstand ist der reinste Gerbstoff, den man bis jetzt darstellen konnte; er schmeckt außerordentlich zusammenziehend, aber durchaus nicht mehr bitter.

Die auf dem syrupartigen Gerbstoff schwimmende Flüssigkeit wurde bisher nur sehr wenig untersucht; sie besteht hauptsächlich aus Aether, Wasser, Gallussäure und etwas Gerbstoff, enthält aber außerdem noch einige nicht näher bestimmte Substanzen.

Aus 100 Theilen Galläpfel erhält man durch das oben beschriebene Verfahren 35 bis 40 Th. Gerbstoff. Bei den übrigen Verfahrungsarten können die verschiedenen zur Ausscheidung angewandten Stoffe ihn mehr oder weniger modifiziren, denn der Gerbstoff ist unter allen organischen Substanzen am wenigsten beständig. Schon die Luft verändert ihn während der länger andauernden Behandlung, die oft bei seiner Darstellung unvermeidlich ist. Außerdem kommt der Gerbstoff in den Pflanzen gewöhnlich mit Farbstoffen verbunden vor, welche nur sehr schwierig oder oft selbst durchaus gar nicht vollständig mehr von ihm zu scheiden sind, sobald er einmal aufgelöst worden ist. Das von Pelouze angegebene Verfahren vermeidet diese Uebelstände ganz, denn er wendet weder Säuren noch Alkalien an, und operirt auch auch nicht einmal mit Galläpfelinfusion.

Wendet man statt des wäßrigen Aethers wasserfreien Aether und ausgetrocknete Galläpfel an, so erhält man keinen Gerbstoff. Wenn man dagegen trocknen Gerbstoff mit Aether schüttelt, der über Chlorcalcium destillirt worden, so löst sich eine geringe Menge davon auf und das Uebrige fällt als Pulver zu Boden. Mit wasserhaltigem Aether erhält man nach einigen Augenblicken eine sehr dicke Flüssig-

keit, welche der ganz ähnlich ist, die sich als untere Schicht in der Flasche bei Bereitung des Gerbstoffs bildet.

Der Gerbestoff löst sich also unter allen Substanzen, welche die Galläpfel enthalten, am leichtesten in Wasser auf, und besitzt die größte Verwandtschaft zu dieser Flüssigkeit. Bringt man fein pulverisirte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether in Berührung, so bemächtigt sich der Gerbstoff des im Aether enthaltenen Wassers, bildet mit ihm und einer gewissen Menge Aethers einen dicken Syrup, welcher nach und nach aus dem Vorstoß durch die obere Aetherschicht auf den Boden der Flasche sich hinunter senkt. Die Flüssigkeiten sind kaum gefärbt, während, wenn man den Rückstand von den Galläpfeln durch destillirtes Wasser behandelt, man ein rothbraunes Liquidum extrahirt, welches alle Farbstoffe der Galläpfel enthält.

3120. Der Gerbstoff ist farblos, schmeckt äußerst stark adstringirend, riecht nicht, und wird vom Wasser in Menge aufgelöst. Die Auflösung röthet das Lackmus, zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen und bildet mit den meisten Metallauflösungen Niederschläge, welche wirkliche gerbsaure Salze sind. Die Eisenoxydulsalze trüben die Gerbstoffauflösung nicht, dagegen werden die Eisenoxydsalze sehr stark dunkelblau gefällt.

Der Alkohol und Aether lösen den Gerbstoff auf, allein in viel geringerer Menge als das Wasser, und nehmen um so weniger davon auf, als sie sich dem wasserfreien Zustande nähern. Noch hat man den Gerbstoff nicht im krystallisirten Zustand darstellen können, obschon man zu dem Ende eine Menge Auflösungsmittel angewendet hat. Auf Platinblech verbrannt, hinterläßt er keine Spur eines Rückstandes.

Eine konzentrirte Gerbstoffauflösung wird durch Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arseniksäure sehr stark gefällt; dagegen geben Oxalsäure, Weinsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und selenige Säure keinen Niederschlag damit; eben so fällt ihn schwefeligsaures Gas nicht.

Salpetersäure mit Gerbstoff erhitzt, zersetzt ihn schnell, liefert viel rothe Dämpfe und krystallisirte Sauerkleesäure.

Die Salze von Cinchonin, Chinin, Brucin, Strychnin, Codein, Narkotin und Morphin bilden mit der Gerbstoffauflösung weiße, in Wasser wenig lösliche Niederschläge, die sich aber in Essigsäure leicht auflösen.

Die Galläpfelinfusion fällt lange nach ihrer Bereitung die Morphinsalze nicht mehr; frisch bereitet aber fällt sie, wie der Gerbstoff, selbst die ganz reinen Morphinsalze.

Es rührt dieß wahrscheinlich von der Gegenwart der Gallussäure her, welche sich nach und nach in der Infusion bildet. Eine kalte Auflösung dieser letzten Säure löst wirklich auch den in den Morphinsalzen, entweder durch Gerbstoff oder selbst durch Galläpfelinfusion erzeugten Niederschlag wieder auf.

Gießt man Gerbstoff in eine starke Leimauflösung, so erhält man einen weißen, trüben Niederschlag, der sich besonders beim Erwärmen in der überstehenden Flüssigkeit wieder auflöst. Herrscht dagegen der Gerbstoff vor, so vereinigt sich der Niederschlag, statt aufgelöst zu werden, beim Erwärmen zu einer grauen sehr elastischen membranähnlichen Masse.

In beiden Fällen färbt jedoch die abfiltrirte Flüssigkeit die Eisenoxydsalze stark blau.

Die Unlöslichkeit der aus Gerbstoff und Leim bestehenden Verbindung führte zu der Vermuthung, daß dieß ein Mittel sey, sich von der Reinheit des Gerbstoffs und der Abwesenheit oder Gegenwart Gallussäure in diesem nähern Bestandtheile der Pflanzen Gewißheit zu verschaffen; allein diese Unlöslichkeit, wenn auch nicht im Wasser, doch in vielen Reagentien, welche sie in Auflösung halten kann, ist nicht hinreichend, wie wir sehen werden. Pelouze bediente sich eines andern Mittels, welches vollkommen gelang, und das darin besteht, den Gerbstoff, der geprüft werden soll, einige Stunden lang mit einer durch Kalk enthaarten Haut, so wie sie beim Gerben in die Lohgrube gebracht wird, in Berührung zu lassen. Man rührt von Zeit zu Zeit um, und filtrirt dann die Flüssigkeit. Ist der Gerbstoff rein, so wird er von der Haut gänzlich absorbirt, und das rückständige Wasser färbt die Eisensalze nicht mehr; es ist ganz geschmacklos und hinterläßt beim Abdampfen keinen Rückstand. Enthielte der Gerbstoff die geringste Spur von Gallussäure, so färbt die Flüssigkeit die Eisensalze noch merklich blau.

Der reine Gerbstoff so wie die Galläpfelinfusion werden häufig als Reagens angewendet. Die Salzauflösungen, welche man durch dieses Reagens prüfen will, dürfen nicht sauer seyn, denn ein Säureüberschuß würde die Bildung des Niederschlags entweder verhindern, oder seine Farbe verändern, die in manchen Fällen, wie z. B. bei den Eisen- und Titansalzen so charakteristisch sind, daß man sie unmittelbar daran erkennt. Enthält das zu prüfende Salz eine Mineralsäure, so erhält man den Niederschlag viel schwieriger, als wenn ein essigsaures oder überhaupt ein Salz mit einer organischen Säure angewendet wird.

Aus diesem Grunde ist die Anwendung des Gerbstoffs oder der Galläpfelinfusion als Reagens ziemlich beschränkt. Unter günstigen Umständen ist die Farbe der mit diesen Reagentien erzeugten Niederschläge wie folgt:

Farben der Niederschläge, welche durch Gallusaufguß in folgenden Salzauflösungen gebildet werden.

Manganoxydulsalze . . .	keinen Niederschlag
Eisenoxydul-	desgleichen
Eisenoxyd-	schwarzblau
Zinn-	gelblich
Zink-	keinen Niederschlag
Cadmium-	desgl.
Nickel-	gelblichgrün
Kobalt-	gelblichweiß
Cererium-	gelblich
Kupferoxyd-	grau
Titanoxyd-	blutroth
Telluroxyd-	isabellgelb
Antimonoxyd- . . .	weiß
Chromoxyd- . . .	braun
Tantal-	orange
Molybdän-	braun
Blei-	weiß
Uran-	braunroth
Wismuth-	orange
Silber-	schmutzig gelb

Platin	dunkelgrün
Gold	braun
Osmium	bläulich-purpur.

Ist die Gerbsäure durch eine Basis gesättigt, so muß eine Säure zugesetzt werden, wenn sie die Gallerte fällen soll.

Gerbsaures Kali. Der reine Gerbstoff bildet mit Kali eine in Wasser wenig lösliche Verbindung, die auch in Weingeist kaum löslich ist. Mischt man wenig verdünnte Auflösung von Gerbstoff mit kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Kali, so erhält man Niederschläge. Dieses Salz erscheint im hydratischen Zustand als gallertartige weiße Masse. Trocken sieht es erdig aus; es schmeckt rein adstringirend, und reagirt nicht alkalisch auf Pflanzenfarben. Es existirt auch ein basisches Salz mit Alkaliüberschuß, aber kein saures.

Der Gerbstoff der Chinarinde bildet mit Kali ein Salz, welches sich noch schneller als der freie Gerbstoff zersetzt, indem es Sauerstoff anzieht und sich roth färbt.

Der aus Katechu oder Gummi Kino dargestellte Gerbstoff wird durch kohlensaures Kali als Kalitannat gefällt.

Gerbsaures Natron. Dieses Salz ist im neutralen Zustand löslicher als das Kalisalz, und das basische Salz ist noch löslicher als das neutrale. Das basische Natrontannat reagirt schwach alkalisch, und liefert bei freiwilliger Verdunstung gelbe krystallinische Blättchen.

Gerbsaurer Baryt. Das neutrale Salz ist im Wasser ziemlich wenig löslich, und zwar besonders im kalten. Leichter löst es sich in Essigsäure oder in überschüssiger Gerbsäure auf. Der Strontian verhält sich gegen die Gerbsäure wie der Baryt.

Gerbsaurer Kalk. Das basische Salz ist unlöslich; das Neutralsalz löst sich dagegen in viel Wasser auf, und selbst in schwachem Weingeist.

Gerbsaures Blei. Man erhält es rein, indem man salpetersaures oder essigsaures Blei in eine Gerbstoffauflösung gießt, welche im Ueberschuß vorhanden seyn muß.

Betrachtet man den sich bildenden weißen Niederschlag als ein Neutralsalz, was sehr wahrscheinlich ist, so führt dessen Analyse zu der oben bereits für die Zusammensetzung des Gerbstoffs angenommenen Formel; dieses Bleisalz besteht aus $PbO,C^{36}H^{16}O^{12}$.

Gerbsaures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes wird durch $F^2O^3 (C^{36}H^{16}O^{12})^3$ ausdrückt. Diese Zusammensetzung ist merkwürdig, weil sie zeigt, daß der Gerbstoff sich verhält wie die bestimmt charakterisirten Säuren, sich gleich ihnen mit verschiedenen Oxyden verbindet, und denselben Sättigungsgesetzen unterworfen ist.

Das saure gerbsaure Eisen bildet eigentlich die Basis der Dinte; denn außer, daß nur sehr wenig Gallussäure in frischbereiteten Galläpfelinfusionen ist, so zersetzt sich auch das gallussaure Eisen beim Kochen schnell.

Gerbsaures Antimonoxyd. Der durch Fällen des Brechweinsteins erhaltene Niederschlag von gerbsaurem Antimonoxyd ist ein weißer gallertartiger Niederschlag, der äusserst unlöslich ist. Er ist ganz ähnlich wie das gerbsaure Eisen zusammengesetzt und seine Formel ist $Sb^2O^3 (C^{36}H^{16}O^{12})^3$.

Gallussäure.

Scheele opusc. II, 224. Deyeux, Journ. de Ph. XLII, 401. Richter, dessen neuere Gegenst. d. Ch. I, 62. II, 67. Trommsdorff, dessen J. d. Pharm. VIII, 1, 105. und dessen neues Journ. d. Pharm. II, 1, 142. Davy, Gehlen n. allgem. J. f. Ch. I, 567. Bouillon-Lagrange, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. III, 623. Buttig, Gehlen n. allg. J. f. Ch. VI, 194. Dörffurt, Berthollet, Proust, Fernandez und Bouillon-Legrange ebendas. VI, 220. Pfaff, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. V, 327. Sertürner, Schweigg. J. IV, 410. Berzelius Ann. de Ch. XCIV, 303. Braconnot, Trommsdorff n. J. d. Pharm. III, 2, 393. Chevreul, Encyclop. meth. VI, 230. u. Poggend. Ann. XVII, 177. Funke, Brandes Archiv XXVI, 217. Boullay, J. de Pharm. 1830. Avril 176. Avequin, ebendas. 1831, Août, 432. Döbereiner, Schweigg. J. LXI, 380. Günther, Buchner Repert. XLI, 88. Martius, pharmaz. Centr. Bl. II, 324. Pelouze, Erdmann u. Schw. Seidel. J. II, 309. Liebig, ebendas. II, 321.

3125. Die Gallussäure kommt fast stets in Begleitung mit dem Gerbstoff in den meisten Rinden und adstringirenden Extracten, besonders aber in den Galläpfeln vor. Obgleich man nun bisher immer diese Behauptung aufgestellt hatte, so ist man jetzt doch gewiß, daß diese Pflanzensubstanzen ursprünglich keine Spur davon enthalten. Man erhält nur eine bedeutende Menge aus gestoßenen Galläpfeln oder aus deren Infusion, wenn man den darin enthaltenen Gerbstoff, durch die langsame Einwirkung der Luft und des Wassers verändert. Auf diese Weise kann man aus den Galläpfeln bis ein Fünftel ihres Gewichtes krystallisirte Gallussäure gewinnen.

Um die Gallussäure leicht zu bereiten, stellt man angefeuchtetes Galluspulver einen Monat lang in eine Temperatur von 20—25° und hält dasselb immer feucht. Das Pulver bläht sich auf und überzieht sich mit Schimmel. Die Flüssigkeit wird dann ausgepreßt; sie enthält viel braunen Farbstoff und dagegen nur wenig Gallussäure aufgelöst. Letztere erhält man, indem man den Rückstand mit Wasser auskocht, wobei sich die Säure auflöst. Die krystallisirte Gallussäure, welche man aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit erhalten hat, braucht bloß mit thierischer Kohle gereinigt zu werden, indem man sie in der 5—6fachen Menge Wassers auflöst, und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes Thierkohle zufügt; es schießt beim Erkalten aus der Auflösung die Gallussäure in farblosen Krystallen an. Nach Pelouze besteht dieselbe aus:

14 At. Kohlenstoff	535,64	oder 49,89	100
6 At. Wasserstoff	37,50	3,49	
5 At. Sauerstoff	500,00	46,62	
1 At. trockne Gallussäure	1073,14	90,55	100
2 At. Wasser	112,50	9,45	
1 At. krystall. Säure	1185,64		

Pelouze äußert folgende Meinung über die Theorie ihrer Darstellung. Ueberläßt man eine sehr verdünnte wäßrige Auflösung von Gerbstoff der Einwirkung der atmosphärischen Luft, so verliert sie ihre Durchsichtigkeit und läßt einen blaß-

keit, welche der ganz ähnlich ist, die sich als untere Schicht in der Flasche bei Bereitung des Gerbstoffs bildet.

Der Gerbestoff löst sich also unter allen Substanzen, welche die Galläpfel enthalten, am leichtesten in Wasser auf, und besitzt die größte Verwandtschaft zu dieser Flüssigkeit. Bringt man fein pulverisirte Galläpfel mit wasserhaltigem Aether in Berührung, so bemächtigt sich der Gerbstoff des im Aether enthaltenen Wassers, bildet mit ihm und einer gewissen Menge Aethers einen dicken Syrup, welcher nach und nach aus dem Vorstoß durch die obere Aetherschicht auf den Boden der Flasche sich hinunter senkt. Die Flüssigkeiten sind kaum gefärbt, während, wenn man den Rückstand von den Galläpfeln durch destillirtes Wasser behandelt, man ein rothbraunes Liquidum extrahirt, welches alle Farbstoffe der Galläpfel enthält.

3120. Der Gerbstoff ist farblos, schmeckt äußerst stark adstringirend, riecht nicht, und wird vom Wasser in Menge aufgelöst. Die Auflösung röthet das Lackmus, zersetzt die kohlensauren Alkalien unter Aufbrausen und bildet mit den meisten Metallauflösungen Niederschläge, welche wirkliche gerbsaure Salze sind. Die Eisenoxydulsalze trüben die Gerbstoffauflösung nicht, dagegen werden die Eisenoxydsalze sehr stark dunkelblau gefällt.

Der Alkohol und Aether lösen den Gerbstoff auf, allein in viel geringerer Menge als das Wasser, und nehmen um so weniger davon auf, als sie sich dem wasserfreien Zustande nähern. Noch hat man den Gerbstoff nicht im krystallisirten Zustand darstellen können, obschon man zu dem Ende eine Menge Auflösungsmittel angewendet hat. Auf Platinblech verbrannt, hinterläßt er keine Spur eines Rückstandes.

Eine konzentrirte Gerbstoffauflösung wird durch Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Arseniksäure sehr stark gefällt; dagegen geben Oxalsäure, Weinsteinsäure, Milchsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und selenige Säure keinen Niederschlag damit; eben so fällt ihn schwefeligsaures Gas nicht.

Salpetersäure mit Gerbstoff erhitzt, zersetzt ihn schnell, liefert viel rothe Dämpfe und krystallisirte Sauerkleesäure.

Die Salze von Einchonin, Chinin, Brucin, Strychnin, Codein, Narkotin und Morphin bilden mit der Gerbstoffauflösung weiße, in Wasser wenig lösliche Niederschläge, die sich aber in Essigsäure leicht auflösen.

Die Galläpfelinfusion fällt lange nach ihrer Bereitung die Morphinsalze nicht mehr; frisch bereitet aber fällt sie, wie der Gerbstoff, selbst die ganz reinen Morphinsalze.

Es rührt dieß wahrscheinlich von der Gegenwart der Gallussäure her, welche sich nach und nach in der Infusion bildet. Eine kalte Auflösung dieser letzten Säure löst wirklich auch den in den Morphinsalzen, entweder durch Gerbstoff oder selbst durch Galläpfelinfusion erzeugten Niederschlag wieder auf.

Gießt man Gerbstoff in eine starke Leimauflösung, so erhält man einen weißen, trüben Niederschlag, der sich besonders beim Erwärmen in der überstehenden Flüssigkeit wieder auflöst. Herrscht dagegen der Gerbstoff vor, so vereinigt sich der Niederschlag, statt aufgelöst zu werden, beim Erwärmen zu einer grauen sehr elastischen membranähnlichen Masse.

In beiden Fällen färbt jedoch die abfiltrirte Flüssigkeit die Eisenoxydsalze stark blau.

Die Unlöslichkeit der aus Gerbstoff und Leim bestehenden Verbindung führte zu der Vermuthung, daß dieß ein Mittel sey, sich von der Reinheit des Gerbstoffs und der Abwesenheit oder Gegenwart Gallussäure in diesem nähern Bestandtheile der Pflanzen Gewißheit zu verschaffen; allein diese Unlöslichkeit, wenn auch nicht im Wasser, doch in vielen Reagentien, welche sie in Auflösung halten kann, ist nicht hinreichend, wie wir sehen werden. Pelouze bediente sich eines andern Mittels, welches vollkommen gelang, und das darin besteht, den Gerbstoff, der geprüft werden soll, einige Stunden lang mit einer durch Kalk enthaarten Haut, so wie sie beim Gerben in die Lohgrube gebracht wird, in Berührung zu lassen. Man rührt von Zeit zu Zeit um, und filtrirt dann die Flüssigkeit. Ist der Gerbstoff rein, so wird er von der Haut gänzlich absorbirt, und das rückständige Wasser färbt die Eisensalze nicht mehr; es ist ganz geschmacklos und hinterläßt beim Abdampfen keinen Rückstand. Enthielte der Gerbstoff die geringste Spur von Gallussäure, so färbt die Flüssigkeit die Eisensalze noch merklich blau.

Die gallertartige frischgefällte Thonerde, welche man mit einer Gerbstoffauflösung schüttelt, absorbirt diesen schnell und bildet mit ihm eine unlösliche Verbindung, denn die Flüssigkeit färbt dann die Eisensalze nicht mehr blau. Auf gleiche Weise verhält sich die Gallussäure.

Erhitzt man den Gerbstoff bis zur Temperatur des kochenden Oels, so liefert er nur Wasser, Kohlensäure und einen starken Rückstand von Metagallussäure; also dieselben Produkte, welche auch die Gallussäure liefert. Bei dem Gerbstoff läßt sich übrigens die Bildung einer sehr bedeutenden Menge Metagallussäure nicht verhindern, wenn man auch die Temperatur äußerst sorgfältig auf immer gleichem Punkte zu erhalten sucht, und zwar so niedrig als es diese Reaction nur erlaubt.

Nach früheren Versuchen von Berzelius und den neuesten Untersuchungen von Pelouze besteht der reine Gerbstoff aus:

36 At. Kohlenstoff	1377,36	oder	51,49
16 At. Wasserstoff	100,00		3,51
12 At. Sauerstoff	1200,00		45,00
Gerbsäure	2677,36		100,00

Der Gerbstoff findet eine äußerst wichtige Anwendung. Er bildet die Basis der Lohgerberei, wozu man gemahlene Eichenrinde, Sumach, und zuweilen auch Fichten- und Tannenrinde für schlechtere Ledersorten in den nördlichen Ländern anwendet, weil diese Stoffe sämmtlich Gerbstoff enthalten. Auch zum Schwarzfärben, so wie zur Tintenbereitung werden verschiedene gerbstoffhaltige Substanzen gebraucht.

3121. Der Gerbstoff ist ferner ein zusammenziehendes oder adstringirendes stärkendes Arzneimittel, welches man nicht allein innerlich, sondern auch äußerlich anwendet. Er ist ein Hauptbestandtheil vieler Arzneistoffe, deren Wirksamkeit er hauptsächlich bedingt. Einige Aerzte glauben sogar, daß er auch als Bestandtheil der Chinarinde eine kräftige Wirkung bei deren Anwendung äußere.

Seit einigen Jahren macht man auch Anwendung vom Gerbstoff zur Verbesserung weißer, natürlicher oder moussirender Weine, welche zuweilen einer eigenthümlichen Krankheit unterworfen sind. Diese wird durch eine Substanz veranlaßt, welche man Gliadin genannt hat, und die aus dem Gluten oder einem ähnlichen Stoff entsteht, der in den Trauben vorkommt. Diese Substanz erregt im Zucker eine Gährung, die ihn in eine zähe klebrige oder schleimige Flüssigkeit verwandelt. Der also veränderte Zucker verdickt die Weine, so daß sie wie Oel Fäden ziehen, und dann sagt man, der Wein hat Schmeer oder ist fett.

Zuweilen scheidet die Kohlensäure, welche sich im Innern der gliadinhaltigen Flüssigkeit bildet, dieses vom Auflösungsmittel ab, und dann schwimmt es darin herum, und läßt sich nur schwierig davon trennen. Diese Weine sind dann milchig und schwer.

Der Gerbstoff bildet mit dem Gliadin eine unlösliche Verbindung, die sich leicht absetzt, und seine Anwesenheit verhindert oder verzögert wenigstens diese klebrige Gährung und verbessert oder klärt die trüben Weine. Der nach Pelouze's Verfahren dargestellte Gerbstoff eignet sich sehr gut zu diesem Zwecke. Zehen bis zwanzig Körner dieses Gerbstoffs reichen für eine Bouteille Wein vollkommen hin, um ihm, wenn er schwer oder fett geworden ist, sein natürliches Ansehen wieder zu geben. Fürchtet man, das der Wein diese üble Beschaffenheit annehmen könnte, so läßt sich das Entstehen derselben auch durch Hinzuthun einer gerbstoffhaltigen Substanz verhindern; man bringt dann schon in das Faß z. B. einige Unzen Galläpfel. Die rothen Weine erfordern keine solche Vorsichtsmaaßregeln, denn sie sind diesen Krankheiten nicht unterworfen.

3122. Gerbsaure Salze oder Tannate (Tannates). Die aus den Galläpfeln ausgeschiedene Gerbsäure bildet Salze, welche im Allgemeinen im Wasser nur wenig löslich sind; manche davon sind aber vollkommen unlöslich. Sie sind farblos, wenn sie ein weißes Oxyd zur Basis haben, gefärbt aber, wenn ihre Basis ein farbiges Oxyd ist.

Der reine Gerbstoff so wie die Galläpfelinfusion werden häufig als Reagens angewendet. Die Salzauflösungen, welche man durch dieses Reagens prüfen will, dürfen nicht sauer seyn, denn ein Säureüberschuß würde die Bildung des Niederschlags entweder verhindern, oder seine Farbe verändern, die in manchen Fällen, wie z. B. bei den Eisen- und Titansalzen so charakteristisch sind, daß man sie unmittelbar daran erkennt. Enthält das zu prüfende Salz eine Mineralsäure, so erhält man den Niederschlag viel schwieriger, als wenn ein essigsaures oder überhaupt ein Salz mit einer organischen Säure angewendet wird.

Aus diesem Grunde ist die Anwendung des Gerbstoffs oder der Galläpfelinfusion als Reagens ziemlich beschränkt. Unter günstigen Umständen ist die Farbe der mit diesen Reagentien erzeugten Niederschläge wie folgt:

Farben der Niederschläge, welche durch Gallusaufguß in folgenden Salzauflösungen gebildet werden.

Manganoxydulsalze	keinen Niederschlag
Eisenoxydul-	desgleichen
Eisenoxyd-	schwarzblau
Zinn-	gelblich
Zink-	keinen Niederschlag
Cadmium-	desgl.
Nickel-	gelblichgrün
Kobalt-	gelblichweiß
Cererium-	gelblich
Kupferoxyd-	grau
Titanoxyd-	blutroth
Telluroxyd-	isabellgelb
Antimonoxyd-	weiß
Chromoxyd-	braun
Tantal-	orange
Molybdän-	braun
Blei-	weiß
Uran-	braunroth
Wismuth-	orange
Silber-	schmutzig gelb

Platin	dunkelgrün
Gold	braun
Osmium	bläulich-purpur.

Ist die Gerbsäure durch eine Basis gesättigt, so muß eine Säure zugesetzt werden, wenn sie die Gallerte fällen soll.

Gerbsaures Kali. Der reine Gerbstoff bildet mit Kali eine in Wasser wenig lösliche Verbindung, die auch in Weingeist kaum löslich ist. Mischt man wenig verdünnte Auflösung von Gerbstoff mit kohlensaurem oder doppeltkohlensaurem Kali, so erhält man Niederschläge. Dieses Salz erscheint im hydratischen Zustand als gallertartige weiße Masse. Trocken sieht es erdig aus; es schmeckt rein adstringirend, und reagirt nicht alkalisch auf Pflanzenfarben. Es existirt auch ein basisches Salz mit Alkaliüberschuß, aber kein saures.

Der Gerbstoff der Chinarinde bildet mit Kali ein Salz, welches sich noch schneller als der freie Gerbstoff zersetzt, indem es Sauerstoff anzieht und sich roth färbt.

Der aus Katechu oder Gummi Kino dargestellte Gerbstoff wird durch kohlensaures Kali als Kalitannat gefällt.

Gerbsaures Natron. Dieses Salz ist im neutralen Zustand löslicher als das Kalisalz, und das basische Salz ist noch löslicher als das neutrale. Das basische Natrontannat reagirt schwach alkalisch, und liefert bei freiwilliger Verdunstung gelbe krystallinische Blättchen.

Gerbsaurer Baryt. Das neutrale Salz ist im Wasser ziemlich wenig löslich, und zwar besonders im kalten. Leichter löst es sich in Essigsäure oder in überschüssiger Gerbsäure auf. Der Strontian verhält sich gegen die Gerbsäure wie der Baryt.

Gerbsaurer Kalk. Das basische Salz ist unlöslich; das Neutralsalz löst sich dagegen in viel Wasser auf, und selbst in schwachem Weingeist.

Gerbsaures Blei. Man erhält es rein, indem man salpetersaures oder essigsaures Blei in eine Gerbstoffauflösung gießt, welche im Ueberschuß vorhanden seyn muß.

Betrachtet man den sich bildenden weißen Niederschlag als ein Neutralsalz, was sehr wahrscheinlich ist, so führt dessen Analyse zu der oben bereits für die Zusammensetzung des Gerbstoffs angenommenen Formel; dieses Bleisalz besteht aus $PbO,C^{36}H^{16}O^{12}$.

Gerbsaures Eisenoxyd. Die Formel dieses Salzes wird durch $F^2O^3\ (C^{36}H^{16}O^{12})^3$ ausdrückt. Diese Zusammensetzung ist merkwürdig, weil sie zeigt, daß der Gerbstoff sich verhält wie die bestimmt charakterisirten Säuren, sich gleich ihnen mit verschiedenen Oxyden verbindet, und denselben Sättigungsgesetzen unterworfen ist.

Das saure gerbsaure Eisen bildet eigentlich die Basis der Dinte; denn außer, daß nur sehr wenig Gallussäure in frischbereiteten Galläpfelinfusionen ist, so zersetzt sich auch das gallussaure Eisen beim Kochen schnell.

Gerbsaures Antimonoxyd. Der durch Fällen des Brechweinsteins erhaltene Niederschlag von gerbsaurem Antimonoxyd ist ein weißer gallertartiger Niederschlag, der äusserst unlöslich ist. Er ist ganz ähnlich wie das gerbsaure Eisen zusammengesetzt und seine Formel ist $Sb^2O^3\ (C^{36}H^{16}O^{12})^3$.

Gallussäure.

Scheele opusc. II, 224. Deyeux, Journ. de Ph. XLII, 401. Richter, dessen neuere Gegenst. d. Ch. I, 62. II, 67. Trommsdorff, dessen J. d. Pharm. VIII, 1, 105. und dessen neues Journ. d. Pharm. II, 1, 142. Davy, Gehlen n. allgem. J. f. Ch. I, 567. Bouillon-Lagrange, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. III, 623. Wuttig, Gehlen n. allg. J. f. Ch. VI, 194. Dörffurt, Berthollet, Proust, Fernandez und Bouillon-Legrange ebendas. VI, 220. Pfaff, Gehlen J. f. Ch. u. Ph. V, 327. Sertürner, Schweigg. J. IV, 410. Berzelius Ann. de Ch. XCIV, 303. Braconnot, Trommsdorff n. J. d. Pharm. III, 2, 393. Chevreul, Encyclop. meth. VI, 230. u. Poggend. Ann. XVII, 177. Funke, Brandes Archiv XXVI, 217. Boullay, J. de Pharm. 1830. Avril 176. Avequin, ebendas. 1831. Août, 432. Döbereiner, Schweigg. J. LXI, 380. Günther, Buchner Repert. XLI, 88. Martius, pharmaz. Centr. Bl. II, 324. Pelouze, Erdmann u. Schw. Seidel. J. II, 309. Liebig, ebendas. II. 321.

3123. Die Gallussäure kommt fast stets in Begleitung mit dem Gerbstoff in den meisten Rinden und adstringirenden Extracten, besonders aber in den Galläpfeln vor. Obgleich man nun bisher immer diese Behauptung aufgestellt hatte, so ist man jetzt doch gewiß, daß diese Pflanzensubstanzen ursprünglich keine Spur davon enthalten. Man erhält nur eine bedeutende Menge aus gestoßenen Galläpfeln oder aus deren Infusion, wenn man den darin enthaltenen Gerbstoff, durch die langsame Einwirkung der Luft und des Wassers verändert. Auf diese Weise kann man aus den Galläpfeln bis ein Fünftel ihres Gewichtes krystallisirte Gallussäure gewinnen.

Um die Gallussäure leicht zu bereiten, stellt man angefeuchtetes Galluspulver einen Monat lang in eine Temperatur von 20—25° und hält dasselb immer feucht. Das Pulver bläht sich auf und überzieht sich mit Schimmel. Die Flüssigkeit wird dann ausgepreßt; sie enthält viel braunen Farbstoff und dagegen nur wenig Gallussäure aufgelöst. Letztere erhält man, indem man den Rückstand mit Wasser auskocht, wobei sich die Säure auflöst. Die krystallisirte Gallussäure, welche man aus der filtrirten und erkalteten Flüssigkeit erhalten hat, braucht bloß mit thierischer Kohle gereinigt zu werden, indem man sie in der 5—6fachen Menge Wassers auflöst, und $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ ihres Gewichtes Thierkohle zufügt; es schießt beim Erkalten aus der Auflösung die Gallussäure in farblosen Krystallen an. Nach Pelouze besteht dieselbe aus:

14 At. Kohlenstoff	535,64	oder	49,89	100
6 At. Wasserstoff	37,50		3,49	
5 At. Sauerstoff	500,00		46,62	
1 At. trockne Gallussäure	1073,14		90,55	100
2 At. Wasser	112,50		9,45	
1 At. krystall. Säure	1185,64			

Pelouze äußert folgende Meinung über die Theorie ihrer Darstellung. Ueberläßt man eine sehr verdünnte wäßrige Auflösung von Gerbstoff der Einwirkung der atmosphärischen Luft, so verliert sie ihre Durchsichtigkeit und läßt einen blaß-

grau gefärbten krystallinischen Niederschlag fallen, der größtentheils aus Gallussäure besteht. Diese läßt sich sehr leicht reinigen, wenn man die kochende Auflösung mit etwas Thierkohle behandelt.

Macht man den Versuch in einer graduirten Glasröhre und bringt Sauerstoffgas damit in Berührung, so wird dieses langsam absorbirt, und durch ein gleiches Volum Kohlensäure ersetzt. Nach einigen Wochen findet man in der Flüssigkeit eine Menge krystallinischer farbloser Nadeln von Gallussäure. Ist aber kein Sauerstoff mit der Auflösung in Kontact, so zeigt sich diese Veränderung nicht, und sie kann beliebig lang unverändert aufbewahrt werden. Es geht daraus klar hervor, daß der Sauerstoff bei Bildung der Gallussäure eine Hauptrolle spielt.

Anderer Seits weiß man, daß die Galläpfel dem Wasser ungefähr 50 Proz. auflösliche Substanz abtreten, von denen 40 Prozente Gerbstoff sind, und nach Richter nur 3½ Proz. Gallussäure enthalten. Demungeachtet aber kann diese Auflösung leicht 10 Proz. Gallussäure geben, wenn man sie selbst der freiwilligen Zersetzung überläßt. Man muß deshalb annehmen, daß der größere Theil der daraus gewonnenen Gallussäure vorher nicht existirt, und nothwendig aus dem Gerbstoff unter Mitwirkung der Luft und des Wassers sich erst bilden muß.

Die krystallisirte Gallussäure enthält, wie oben erwähnt worden, zwei Atome Wasser, allein bei 20° verliert sie dieselben und zerfällt gleich einem verwitterten Salze. Die reine von Gerbstoff ganz befreite Gallussäure trübt die Gallerte nicht. Sie krystallisirt in langen seidenartigen Nadeln, schmeckt säuerlich und styptisch, und löst sich nach Braconnot in 100 Th. kalten Wassers auf. In Alkohol löst sie sich leichter auf; auch in Aether, aber in geringer Menge.

Mit Eisenoxydauflösung giebt sie einen dunkelblauen Niederschlag, der leichter auflöslich ist als das gerbsaure Eisenoxyd. Dieser Niederschlag löst sich langsam in der kalten Flüssigkeit auf, in welcher er sich gebildet hat. Nach einigen Tagen entfärbt sich diese beinahe vollständig wieder; die Schwefelsäure entzieht nach und nach der Gallussäure

das meiste Eisenoxyd, und die freigewordene Säure krystallisirt dann aus der Auflösung, welche nun Eisenoxydul enthält, das durch die Zersetzung eines Antheils Gallussäure aus dem Oxyd erzeugt worden. Dasselbe findet in wenigen Minuten statt, wenn man die Flüssigkeit kochen läßt, und in diesem Fall entbindet sich dann Kohlensäure. Auch der Gerbstoff zeigt eine ähnliche Reaction.

Die Gallussäure trübt die Auflösungen der Salze von Pflanzenalkalien nicht; sie bildet mit Baryt-Strontian- und Kalkwasser weiße Niederschläge, die sich in einem Säureüberschuß wieder auflösen, und in glänzenden, luftbeständigen Nadeln krystallisiren. Diese Salze nehmen, wie Chevreul beobachtet hat, sehr verschiedene Farben an, und zwar vom Grün bis zu Dunkelroth; sie zersetzen sich aber bald, wenn man sie der gleichzeitigen Einwirkung der Luft und eines mehr oder minder großen Ueberschusses von Basis aussetzt.

Das Kali, Natron und Ammoniak bilden mit Gallussäure sehr lösliche Salze, welche vollkommen farblos sind, so lange man sie gegen die Einwirkung des Sauerstoffs verwahrt; sie färben sich aber sehr dunkelbräun, wenn man sie mit diesem Gase zusammenbringt, von welchem sie eine sehr merkliche Menge absorbiren.

Gießt man essigsaures oder salpetersaures Blei in eine Auflösung von Gallussäure, so erhält man einen weißen Niederschlag, der seine Farbe an der Luft nicht verändert.

Die im Wasser aufgelöste Gallussäure zersetzt sich, wenn man sie in offenen Gefäßen stehen läßt. Es erzeugt sich Schimmel und eine schwarze Substanz, welche Döbereiner für Ulmin hält. Diese Veränderung findet in hermetisch verschlossenen Gefäßen nicht statt.

Die Wärme äußert eine höchst merkwürdige Wirkung auf die Gallussäure, und zwar nicht allein in Beziehung auf die Natur der Produkte, sondern auch hinsichtlich der ganz verschiedenen Resultate, welche ein Unterschied von einigen Graden schon hervorruft. Diese wichtige Beobachtung verdanken wir Pelouze.

Bringt man trockne Gallussäure in eine Glasretorte, deren Hals stark geneigt ist, und die in einem Oelbad sich befindet, dessen Temperatur man auf 210 — 215° erhält, so entwickelt sich bald eine beträchtliche Menge reiner Kohlensäure, während sich zugleich im obern Theil der Retorte glänzend weiße Krystallblättchen ansetzen. Es bildet sich weder eine Spur von Wasser noch von brenzlichen Stoffen eben so bleibt auch kein Rückstand in der Retorte.

Erhitzt man die Retorte statt auf 215°, so schnell als möglich auf 240 oder 250°, oder noch besser, man läßt das Oelbad kochen, so bildet sich zwar auch noch reine Kohlensäure, aber statt der sublimirten Krystalle erscheint Wasser, welches längs der Retortenwände herabrinnt, und am Boden findet man eine beträchtliche Menge einer schwarzen, glänzenden unlöslichen Masse, die ganz geschmacklos ist, und beim ersten Anblick für Kohle gehalten werden kann. Es ist dieß aber eine eigentliche Säure, welche Pelouze Metagallussäure nennt.

Die bei 125° sublimirte weiße Substanz ist reine Brenzgallussäure, deren Formel durch $C^{12}H^6O^3$ ausgedrückt wird, während die Metagallussäure die Formel $C^{12}H^4O^2$ hat.

Erhitzt man also die Gallussäure auf 215°, so verwandelt sie sich ganz in reine Kohlensäure und Brenzgallussäure; setzt man sie aber der Temperatur des kochenden Oels aus, so entsteht aus ihr Wasser, Kohlensäure und Metagallussäure.

Die Umwandlungen lassen sich durch die beiden folgenden Gleichungen ausdrücken:

1. bei 215°, $C^{14}H^6O^5 = C^2O^2 + C^{12}H^6O^3$
2. „ 250, $C^{15}H^6O^5 = C^2O^2 + H^2O + C^{12}H^4O^2$

Ellagsäure (Acide ellagique).

Braconnot, Trommsdorff n. J. d. Pharm. III, 2, 400. Chevreul Encyclopedie meth. VI, 230. Pelouze, Erdmann Schw. Seidel J. I, 278.

3124. Braconnot bildete diesen Namen aus dem verkehrt gelesenen französischen Worte Galle (Galläpfel) und gab denselben einer Substanz, welche sich mit der krystalli-

sirten Gallussäure zugleich aus einer lange der Luft ausgesetzten Galläpfelinfusion absetzt. Man scheidet sie von der Gallussäure durch kochendes Wasser, welches diese auflöst. Behandelt man den Rückstand mit einem geringen Ueberschuß von Kali, welches in sehr verdünnter Auflösung angewendet wird, so löst sich die Ellagsäure darin auf. Setzt man hierauf die Flüssigkeit der Luft aus, so entzieht die Kohlensäure der Ellagsäure einen Theil Kali, und es entsteht ein unlösliches ellagsaures Salz, welches sich in perlmutterglänzenden Schüppchen zu Boden setzt. Man wäscht und behandelt es hierauf mit sehr verdünnter Salzsäure, um die Ellagsäure daraus abzuscheiden. Diese fällt dann als ein gelblich weißes, geschmackloses und fast unlösliches Pulver nieder, welches das Lackmus kaum röthet. Die Ellagsäure kann die kohlensäuren Alkalien selbst bei 100° Wärme nicht zersetzen; sie erzeugt jedoch Wärme bei ihrer Vereinigung mit Kali und sättigt diese Basis vollkommen.

Nur mit überschüssigem Kali oder Natron bildet sie lösliche Salze; selbst das Ammoniak giebt, wenn gleich im Ueberschuß angewendet, ein unlösliches Salz damit.

Bei der Destillation giebt diese Säure durchsichtige nadelförmige Krystalle von graulich gelber Farbe, welche noch nicht genau genug untersucht worden sind, obgleich sie es verdienten. Sie lösen sich in Wasser, Alkohol und Aether nicht auf, dagegen aber ganz unverändert in Kali und konzentrirter Schwefelsäure.

Erhitzt man die Ellagsäure über einem Lichte, so verbrennt sie ohne Flamme mit hellem Funkeln. Die Salpetersäure zerstört sie schon bei Händewärme und löst sie zu einer Flüssigkeit auf, die nach und nach blutroth wird. In der Siedhitze verwandelt sie dieselbe zuletzt in Oxalsäure.

Nach Pelouze würde die Ellagsäure im wasserfreien Zustand die Formel $C^{14}H^4O^4$ haben. Nimmt man diese Formel an, so würde die krystallisirte Ellagsäure aus $C^{14}H^4O^4+H^2O$ bestehen. Es wäre diese Säure von der Gallussäure also nur dadurch verschieden, daß sie ein Atom Wasser weniger enthielte. Bei 120° verliert die krystallisirte Säure ihr Wasser.

Die Oxalwasserstoffsäure fällt das Kalk-, Strontian- und Barytwasser; die Niederschläge werden durch einen leichten Säureüberschuß wieder aufgelöst. Sie hat diese Eigenschaft mit der Weinsteinsäure gemein, von der sie sich dadurch unterscheidet, daß sie nicht wie diese eine konzentr. Auflösung von Kali oder einem Salze dieser Basis fällt. Mit Aepfelsäure kann sie nicht verwechselt werden, weil diese mit den genannten drei Basen keine Niederschläge giebt.

Das basisch- und neutrale essigsaure und das salpetersaure Blei, ebenso wie das salpetersaure Silber werden durch diese Säure in voluminösen farblosen Flocken gefällt. Zink und Eisen löst sie unter Wasserstoffentbindung auf. Auf Zinn dagegen wirkt sie weder in der Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur.

Setzt man eine konzentrirte Auflösung dieser Säure mehrere Monate der feuchten Luft aus, so erleidet sie keine Veränderung; ist aber die Auflösung mit Wasser verdünnt, so bedeckt sie sich nach wenigen Tagen mit Schimmel.

Die in den zur Analyse verwendeten Blei- und Zinksalzen befindliche Oxalwasserstoffsäure ist nach Guérin zusammengesetzt aus

8 At. Kohlenstoff	.	306,0	oder 32,4
6 At. Wasserstoff	.	37,5	3,9
6 At. Sauerstoff	.	600,0	63,7
		943,5	100,0

Die wasserhaltige Säure enthält außerdem ein Atom Wasser oder 5,6 Proz.

Aus den Untersuchungen, welche Guérin über diese Säure angestellt hat, geht hervor, daß dieselbe mit der Aepfelsäure gar nichts gemein hat. Der ihr gegebene Name sollte nicht länger beibehalten werden, da er eine nahe Beziehung zur Oxalsäure ausdrückt, die wahrscheinlich gar nicht existirt. Der Name soll an Oxalsäure und Wasserstoff erinnern; nun aber hat man, wenn $C^8 H^6 O^6$ in H^6 und $C^8 O^6$ zersetzt wird, in $C^8 O^6$ zwar eine mit der Oxalsäure isomerische Verbindung, aber nicht Oxalsäure selbst. Drückt man übrigens die wasserfreie Säure durch die Formel $C^8 H^6 O^6$ und wasserhaltige Säure durch $C^{16} H^{12} O^{12} H^2 O$ aus, so

ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Anomalie nur davon herrührt, daß die Formel der wasserfreien Säure selbst nicht ganz richtig ist.

Bringt man einen Theil Oxalwasserstoffsäure mit drei Theilen Salpetersäure in eine Flasche, und läßt sie einen Monat lang in gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei man jedoch täglich umschütteln muß, so erhält man nach Verlauf dieser Zeit viel krystallisirte Oxalsäure. Dabei findet Entbindung von Stickstoff und Kohlensäure statt.

In der Wärme mit Salpetersäure behandelt, verwandelt sie sich in Sauerkleesäure und Kohlensäure. Mit einem Theil konzentrirter Schwefelsäure erhitzt, welche mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünt worden, giebt sie Kohlensäure und schwefliche Säure.

Durch gemeinschaftliche Einwirkung der Schwefelsäure und des Manganüberoxydes bei gelinder Wärme, verwandelt sie sich in Ameisensäure.

Die Salzsäure wirkt in der Kälte gar nicht auf die Oxalwasserstoffsäure; in der Wärme wird die Flüssigkeit gelb, ohne daß sich ein Gas entbindet.

Bei 106° fängt sie an gelb zu werden und erleidet eine Veränderung. In einem Destillirapparat erhitzt, bläht sie sich bedeutend auf und liefert alle Produkte, die man durch Destillation organischer stickstofffreier Substanzen erhält. Die in der Retorte bleibende Kohle ist sehr voluminös und läßt sich schwer einäschern. Sehr wahrscheinlich ist es übrigens, daß die Oxalwasserstoffsäure eine eigenthümliche Brenzsäure geben würde.

Um diese Säure zu bereiten, mischt Guérin einen Theil arabisches Gummi mit zwei Theilen Salpetersäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt wird, giebt dann das Gemenge in eine viermal größere Retorte, als dessen Volum es erfordert und bringt mit derselben einen tubulirten Glasballon in Verbindung. Man erhitzt allmählig bis sich endlich das Gummi aufgelöst hat, und sobald man salpetrigsaure Dämpfe bemerkt, zieht man das Feuer weg; es entbindet sich dann sehr viel Stickstoffoxyd. Sobald die Gasentbindung aufgehört hat, erhält man die Flüssigkeit noch eine

Brenzgallussäure oder Pyrogallussäure.
(Acide pyrogallique).

Deyeux, Journ. de Ph. XLII, 416. Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XLVI, 206. Düflos, Schweigg. J. LXII, 458. Pelouze, Erdmann und Schw. Seidel J. I, 269.

3125. Braconnot und Pelouze haben diese durch Einwirkung der Hitze auf Gallussäure entstehende Säure in der letzten Zeit näher untersucht. Die zu ihrer Erzeugung erforderliche Temperatur ist 210 bis 220°; überschreitet man dieselbe und erhitzt die Gallussäure bis 240 oder 250°, so erhält man nicht die geringste Spur von Brenzgallussäure, indem sie dann durch Metagallussäure ersetzt wird. Die Bereitung desselben erfordert viel Vorsicht. Am besten geschieht sie immer in einem Oelbad, in das man eine zur Hälfte mit Gallussäure angefüllte Retorte setzt, nebst einem Thermomometer, welches die Temperatur des Oelbades beständig anzeigt.

Deyeux entdeckte die Pyrogallussäure als er Galläpfel der Destillation unterwarf. Diese geben viel Kohlensäure, ein flüssiges Oel, Theer und ein saures Wasser. Filtrirt man die rein dekantirte Flüssigkeit und überläßt sie der freiwilligen Verdunstung, so liefert sie eine Menge Krystalle von Brenzgallussäure.

Die durch Sublimation erhaltene Brenzgallussäure stellt sich in weißen glänzenden Krystallen dar, die kein Wasser enthalten. Ihr Geschmack ist kühlend und bitter; sie röthet schwach die Lackmustinctur. Bei 13° lösen 2¼ Th. Wasser, 1 Th. Brenzgallussäure auf. Im Alkohol und Aether ist sie ebenfalls auflöslich.

Die aufgelöste Säure färbt sich allmählig an der Luft und zersetzt sich in wenigen Tagen gänzlich, indem sie sich in ein braunes, dem Ulmin ganz ähnliches Pulver verwandelt.

Erhitzt man Brenzgallussäure gelinde mit Schwefelsäure, so findet weder eine Färbung noch Zersetzung statt; bei stärkerer Hitze aber reagiren beide Säuren aufeinander. Es entbindet sich schweflige Säure und das Gemenge färbt sich braun.

Bei 115° schmilzt diese Säure und 210° kocht sie; ihr Dampf ist farblos und etwas sauer stechend. Bei 250° schwärzt sie sich stark, entbindet Wasser, und liefert zuletzt einen bedeutenden Rückstand von Metagallussäure.

Kali, Natron und Ammoniak bilden mit der Brenzgallussäure Salze, welche im Wasser sehr löslich sind. Das Kalisalz krystallisirt in rhomboidalen Tafeln, welche ganz weiß sind.

Die Brenzgallussäure trübt das Baryt- und Strontianwasser nicht und färbt sich nur unter Einwirkung löslicher Oxyde, wenn man Sauerstoff damit in Berührung bringt.

Nach Braconnot wird das schwefelsaure Eisenoxyd, sowohl in der Kälte als in der Wärme, augenblicklich in Oxydulsalz verwandelt, wenn man es in eine Auflösung von Brenzgallussäure gießt. Die Flüssigkeit färbt sich sehr schön braunroth, ohne nur eine Spur eines Niederschlages abzusetzen. Es bildet sich auch keine Kohlensäure, wie dieß beim Gerbstoff und der Gallussäure der Fall ist.

Nimmt man statt freier Säure ein brenzgallussaures Salz oder Eisenoxydhydrat, so erhält man eine Flüssigkeit, und einen dunkelblauen Niederschlag. Das schwefelsaure Eisenoxydul giebt dagegen mit der Brenzgallussäure eine schwarzblaue Flüssigkeit.

Beim Schmelzen verliert die krystallisirte Brenzgallussäure nicht an Gewicht. Diejenigen Krystalle, welche man durch langsame Destillation des Gerbstoffs erhält, sind eben so zusammengesetzt, und besitzen dieselben Eigenschaften, wie diejenigen, welche man durch Sublimation der Gallussäure erhält. Es besteht diese Säure nämlich aus:

C^{12}	=	458,628	57,61
H^{6}	=	37,438	4,70
O^{3}	=	300,000	37,69
1 At. Brenzgallussäure	=	796,066	100,00

Diese Mischung, welche Pelouze durch seine Analyse bestätigte, wurde zuerst von Berzelius für die eigentliche Gallussäure aufgestellt, weil man früher glaubte, die Gallussäure könne sich unverändert sublimiren.

Metagallussäure. (Acide métagallique.)

Pelouze, Erdmann und Schweigg. Seidel J. I, 269.

3126. Man bereitet diese Säure, indem man den Gerbstoff oder die Gallussäure bis auf 250° erhitzt. Sie bleibt dann im Destillirgefäß in Form einer schwarzen stark glänzenden Masse zurück, die ganz geschmacklos und im Wasser vollkommen unlöslich ist. Das Kali, Natron und Ammoniak, so wie die Beryllerde lösen sie leicht auf. Gießt man eine Säure zu diesen Auflösungen, so fällt sie in schwarzen Flocken nieder, welche genau so zusammengesetzt sind, wie die auf trocknem Wege erhaltene Säure.

Das metagallussaure Kali, welches durch Kochen einer Kaliauflösung mit überschüssiger gallertförmiger Metallgallussäure bereitet worden, reagirt auf die Pflanzenfarben. Es bildet schwarze Niederschläge mit den Blei-, Eisen-, Kupfer-, Magnesia-, Zink-, Silber-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalzen.

Die Metagallussäure treibt die Kohlensäure aus dem Natron- und Kalicarbonat; dagegen wirkt sie nicht auf den kohlensauren Baryt und selbst nicht auf das Barytwasser, wahrscheinlich wegen der großen Unlöslichkeit, theils des Barytes selbst, theils des metagallussauren Baryts.

Es wird die Mischung dieser Säure ausgedrückt durch die Formel:

C^{14}	=	917,25	73,10	100,0
H^{6}	=	37,43	2,98	
O^{5}	=	300,00	23,92	
1 At. trockne Metagallussäure	=	1254,69	91,77	100,0
H^2O	=	112,50	8,23	
1 At. wasserhalt. Metagallussäure	=	1367,19		

Chinasäure.

Syn. Acidum cinchonicum. Franz. Acide quinique.

Vauquelin, Ann. de Chim. LIX, 162. Schröder, Berl. Jahrb. der Pharm. 1808, 133. Berzelius, Scherer Ann. I, 436.

Pelletier u. Caventou Schweigg. J. XXXII, 531. Henry u. Plisson Schw. Seid. J. LXI, 79. Liebig, Poggend. Ann. XXI, 35. Baup, Ann. de Ch. et Ph. LI, 56.

3127. Die Chinasäure wurde zuerst durch Hofmann und Deschamps in der China in Verbindung mit Kalk entdeckt, dann von Vauquelin und später von vielen andern Chemikern näher untersucht. Berzelius glaubt, sie im Fichtensplinte gefunden zu haben und hält es für wahrscheinlich, daß diese Säure ein Bestandtheil des Splintes aller Bäume sey.

Nach Liebig würde diese Säure bestehen aus:

30 At. Kohlenstoff .	1156,56	46,23
24 At. Wasserstoff . .	149,75	5,98
12 At. Sauerstoff . .	1200,00	47,89
	2306,31	100,00

Baup aber, dessen analytische Resultate wir annehmen, giebt die Zusammensetzung der Chinasäure folgendermassen an:

30 At. Kohlenstoff . .	1125,00	50,0
20 At. Wasserstoff . .	125,00	5,6
10 At. Sauerstoff . .	1000,00	44,4
	2250,00	100,0

Nach letzterem Chemiker sind die Chinasäurekrystalle ein Hydrat, und enthalten 4,7 Proz. oder 2 Atome Wasser; diese würden dann bestehen aus:

30 At. Kohlenstoff . .	47,6
22 At. Wasserstoff . .	5,8
11 At. Sauerstoff . .	46,6
	100,0

Die Chinasäure bildet farblose durchsichtige Krystalle, die in trockner Luft sich nicht verändern. Sie schmeckt durchaus nicht bitter, aber sehr sauer, jedoch schwächer als die Weinsteinsäure. Ihr spec. Gew. ist 1,637. Sie löst sich in 2¼ Theilen Wasser von 9° auf, und ist auch im Alkohol auflöslich. Wird sie in verschlossenen Gefäßen erhitzt, so schmilzt

sie, zersetzt sich und bildet eine eigenthümliche Säure, welche Brenzchinasäure genannt wurde. Sie riecht nach angebranntem Zucker, ganz ähnlich wie Weinsteinsäure, welche auf glühende Kohle geworfen wird.

Die Schwefelsäure löst die krystallisirte Chinasäure mit grüner Farbe auf und verkohlt sie beim Erhitzen. Wird die Chinasäure mit etwas Salpetersäure erhitzt, so liefert sie eine krystallinische der Chinasäure sehr ähnliche Substanz. Läßt man eine größere Menge Salpetersäure darauf einwirken, so wird sie in Sauerkleesäure verwandelt.

Die Chinasäure wird weder durch alkalische Auflösungen noch durch neutrales, essigsaures Blei gefällt. Dagegen liefert sie mit basisch essigsaurem Blei einen Niederschlag von basisch chinasaurem Blei.

Man scheidet die Chinasäure gewöhnlich aus chinasaurem Kalk, indem man dieses Salz durch Sauerkleesäure oder durch Schwefelsäure zersetzt, welche man in hinreichender Menge zugiebt. Zuweilen wendet man auch ein anderes Verfahren an: man mengt nämlich Auflösungen von chinasaurem Kalk und basisch essigsaurem Blei mit einander, filtrirt, und süßt den erhaltenen Niederschlag von basisch chinasaurem Blei aus, und zersetzt ihn durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas.

Hat man die Chinasäure abgeschieden, so dampft man die Auflösung bei gelinder Wärme so lange ab, bis sie Syrupkonsistenz annimmt. Man läßt sie dann bei warmer Temperatur an offener Luft stehen, oder beendigt das Abdunsten in einer trocknen Kammer. Wenn man etwas große Krystalle erhalten will, so muß man durchaus vermeiden, daß die Auflösung beim Abdampfen stößt. Die Chinasäure krystallisirt aus wäßrigen Auflösungen schwierig, minder leicht aber noch aus einer weingeistigen Flüssigkeit.

3128. In den neutralen chinasauren Salzen enthält nach Baup die Säure 10 Theile Sauerstoff, während die Basis nur 1 Theil enthält. Diese Salze sind im Wasser löslich, aber lösen sich nicht in wasserfreiem Alkohol auf. Im Feuer erleiden sie eine ähnliche Zersetzung wie die weinsteinsauren Salze. Man kennt keine sauren Chinate mit beson-

ders charakteristischen Eigenschaften; dagegen existiren basische Salze dieser Art.

Chinasaures Kali. Dampft man eine Auflösung desselben ab, so erhält man nur eine nicht krystallisirende zerfließliche Masse.

Chinasaures Natron. Dieses Salz krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten in sechsseitigen Säulen, die in der Luft sich verändern, in der Hälfte ihres Gewichtes Wasser sich auflösen und nach Baup 8 Atome Wasser enthalten.

Chinasaurer Baryt. Man erhält ihn sehr leicht, wenn man die Chinasäure durch kohlensauren Baryt sättigt. Er enthält 12 Atome Wasser nach Baup, verwittert an der Luft nicht, und löst sich im Wasser in ziemlicher Menge auf.

Chinasaurer Strontian. Der chinasaure Strontian scheint mit dem Kalksalz isomorph zu seyn und enthält, wie dieses, 12 Atome Wasser. Er löst sich in der doppelten Gewichtsmenge Wasser von 12° C. auf, braucht aber zur Auflösung viel weniger kochendes Wasser. Der Luft ausgesetzt, verwittert er schnell und wird perlmutterglänzend. Er verliert dann nach Baup 6 Atome Wasser.

Chinasaurer Kalk. Er kystallisirt in durchsichtigen geschobenen, vierseitigen Tafeln, ist fast geschmacklos und löst sich in 9 Th. Wasser von 16°, reichlicher aber in heißem Wasser auf. Er enthält

1 At. Chinasäure	2506,3	oder	87,56	} 100
1 At. Kalk . . .	356,0		22,44	
getrockneter chinasaurer Kalk	2862,3		71,79	
20 At. Wasser	1124,8		28,21	
krystallis. chinasaurer Kalk	3987,1		100,0	

An der Luft verwittert er nicht und verliert sein Wasser erst zwischen 100 bis 120°.

In einigen Chinasorten findet sich ziemlich viel chinasaurer Kalk. Um ihn daraus abzuscheiden, macerirt man die gelbe Chinarinde zwei bis drei Tage lang mit einer hinreichenden Menge Wassers; man fällt dann durch Kalkmilch das rohe Chinin aus der dekantirten Flüssigkeit und sammelt dieses. Hierauf setzt man ein neues Quantum Kalkmilch hin-

zu, sondert den zweiten Niederschlag, der Farbstoff enthält, und schüttet ihn als unnütz weg. Die Flüssigkeit wird nun bis zur Syrupdicke abgedampft, nachdem der überschüssige Kalk durch Schwefelsäure gesättigt worden, und an einen kühlen Ort zur Krystallisation hingestellt. Nach einigen Tagen findet man den chinasauren Kalk als krystallinische Masse abgesetzt, die man nun mit sehr wenig Wasser zerrührt und zwischen Leinwand oder Papier auspreßt. Man löst das das Salz wieder auf, um es mit Thierkohle zu kochen, und läßt es aufs Neue krystallisiren.

Die mit Wasser macerirte Chinarinde enthält noch Chinin, welches man mit angesäuertem Wasser ausziehen kann. Wird der Fichtensplint, wie die Chinarinde behandelt, so liefert derselbe gleichfalls chinasauren Kalk. Berzelius aber fand nur ¼ Prozent darin. Der chinasaure Kalk läßt sich auch darstellen, wenn man die Infusion zur Trockne abdampft, und den Rückstand durch Alkohol wieder behandelt, welcher dieses Salz merklich auflöst. Das also gewonnene Kalkchinat muß auch durch wiederholte Krystallisation erst völlig gereinigt werden.

Chinasaure Magnesia. Sie ist sehr auflöslich und erscheint in krystallinischen Auswüchsen, wenn man die Auflösung abdampft.

Chinasaures Kupfer. Das Kupferoxyd bildet mit der Chinasäure zwei Verbindungen. Um das Neutralsalz zu erhalten, muß man es aus einer etwas sauren Auflösung krystallisiren lassen. Man wäscht es dann mit etwas kaltem Wasser ab, und bringt es auf Fließpapier unter eine befeuchtete Glocke. Es ist blaßblau und enthält nach Baup 10 Atome Wasser, wovon es zwei wieder durch Verwittern verliert. Es löst sich in der 3fachen Gewichtsmenge kalten Wassers auf und zersetzt sich dann, indem sich ein basisches Salz daraus niederschlägt. Die Wärme beschleunigt diesen Effekt.

Das basische chinasaure Kupfer erhält man, entweder durch Kochen des aufgelösten Neutralsalzes, oder indem man eine Solution von chinasaurem Salz in essigsaures Kupfer gießt. Schwefelsaures oder salpetersaures Kupfer liefern je-

doch nicht dasselbe Resultat. Das basische Chinat erscheint in sehr zarten glänzenden Krystallen von lebhaftgrüner Farbe. Diese sind luftbeständig und brauchen 1150 bis 1200 Th. Wasser von 18° zur Auflösung; kochendes Wasser löst mehr davon auf und die heiß bereitete Auflösung setzt beim Erkalten wieder Krystalle ab. Nach Baup sind diese ein basisches Salz, welches 10 Atom Wasser enthält.

Chinasaures Blei. Das neutrale Salz krystallisirt in einer äußerst konzentrirten dicken Flüssigkeit, so daß man nur mit Mühe die Krystalle aus derselben herausnehmen kann. Die nadelförmigen Krystalle verlieren bei gelinder Hitze vier Atome Wasser.

Das basische Salz ist im Wasser unlöslich und wird durch doppelte Wahlverwandtschaft mittelst basisch essigsaurem Blei bereitet, das man jedoch nicht im Ueberschusse anwenden darf, denn das basische Chinat löst sich darin auf. Dieses Salz verliert, selbst in feuchter Luft, Wasser und absorbirt rasch Kohlensäure. Es scheint bei gleichem Säuregehalt viermal mehr Basis als das neutrale Chinat zu enthalten.

Chinasaures Quecksilberoxyd. Es krystallisirt nicht, und liefert beim Abdampfen eine röthlich gelbe, wenig lösliche Masse, welche ein schon etwas verändertes Salz zu seyn scheint.

Chinasaures Silber. Es ist ein wasserfreies Salz, wenn es unter dem Rezipienten der Luftpumpe oder bei gelinder Wärme im Dunkeln abgedunstet wird; über dem Feuer schmilzt es bald und bläht sich dann auf, indem viel Gas sich entbindet, und zuletzt ein Silberrückstand bleibt. Dem Lichte ausgesetzt, schwärzt es sich schnell; die Krystalle sind warzenförmig.

Brenzchinasäure. (Acide pyroquinique.)

Pelletier und Caventou, Ann. de Chim. et Ph. XV, 341.
Henry und Plisson, Journ. de pharm. XV, 393.

3129. Die Brenzchinasäure findet sich zum Theil in der wässrigen Flüssigkeit aufgelöst, welche man durch trockne

Destillation der Chinasäure erhält, und setzt sich daraus theilweise wieder an den Gefäßwänden krystallinisch ab. Man löst diese Krystalle in saurem Wasser auf, filtrirt und entfärbt die Auflösung durch Thierkohle, und dampft dann ab. Die Säure krystallisirt beim Erkalten der Auflösung in divergirenden feinen Nadeln.

Mit Kali, Natron, Baryt, Kalk und Ammoniak bildet die Säure leichtlösliche Salze. Das brenzchinasaure Blei und Silber sind dagegen schwerlöslich und die Neutralsalze dieser beiden Metalle werden durch Brenzchinasäure etwas gefällt. Die Antimonauflösung fällt sie dagegen nicht. Mit den Eisensalzen bildet sie eine schöne grüne Verbindung, welche sehr wenig löslich ist, und deren Farbe schon sichtbar wird in einer Flüssigkeit, die nur Spuren jener Salze enthält.

Schleimsäure.

Synon. Milchzuckersäure. Lat. Acidum mucicum s. sacharolacticum. Franz. Acide mucique, s. muciqueux, Acide sachlactique.

Scheele, Opuscul. II, 111. Trommsdorff, dessen J. f. Pharm. XVII, 59. u. dessen neues J. d. Ph. VII, 1, 3. Hermbstädt, Crell Ann. 1784. 2. 509. Laugier, Gilb. Ann. XLII, 228. Prout, J. de Pharm. XIV, 240. Guerin, Ann. de Ch. et Ph. XLIX, 248.

3130. Die Milchzuckersäure wird gebildet durch Einwirkung der Salpetersäure auf verschiedene Substanzen, wie z. B. auf Gummi Tragant, Gummi Bassora, arabisches Gummi und Milchzucker. Sein Name erinnert an den Schleim, welchen man mit Gummi verwechselte, allein die gewöhnlichen Pflanzenschleime geben keine Schleimsäure. Milchzuckersäure wird sie deshalb genannt, weil sie aus Milchzucker sehr leicht bereitet werden kann. Auch diese Säure wurde von Scheele entdeckt.

Man nimmt auf 1 Th. pulverisirten Milchzucker 4 bis 5 Th. Salpetersäure, die man mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt, und bringt alles zusammen in eine tubulirte Retorte, von der wenigstens das Drittel leer bleiben muß.

An ihrem Hals bringt man eine tubulirte Vorlage an, um die Säure wieder aufzufangen, welche unverändert übergeht. Man erhitzt nun das Gemenge gelinde, wobei dann salpetrigsaures und kohlensaures Gas sich entbindet. Hört die Entbindung allmählig auf, so läßt man das Feuer ausgehen. Die Schleimsäure setzt sich dann beim Erkalten ab; um sie zu reinigen, löst man sie in Aetzkali auf, welche den unzersetzten Milchzucker nur sehr schwierig aufnimmt. Hierauf fällt man die Schleimsäure aus dem neu gebildeten Salze mittelst Salzsäure; das Waschwasser enthält noch Milchzucker.

Statt des Milchzuckers kann man drei Theile arabisches Gummi anwenden. Da dieses Kalksalze enthält und zugleich bei dieser Reaction auch etwas Oxalsäure gebildet wird, so fällt die Schleimsäure mit etwas oxalsaurem Kalk gemengt nieder, von welchem sie durch Kali ebenfalls wieder geschieden werden kann. Die Schleimsäure enthält:

12 At. Kohlenstoff	. .	458,6	oder 34,72
10 At. Wasserstoff	. .	62,4	4,72
8 At. Sauerstoff	. .	800,0	60,56
		1321,0	100,00

Man hat die Bildung der Schleimsäure zu erklären gesucht, allein man konnte es nicht, ohne die Formeln des Milchzuckers und des arabischen Gummis zu verändern. Nach Berzelius werden diese ausgedrückt durch

$C^{10} H^{8} O^{4} H^{2} O$ Milchzucker

$C^{26} H^{24} O^{12}$ arabisches Gummi.

Ich meinerseits wüßte die Bildung der Verbindung $O^{12} H^{10} O^{8}$ nicht anders zu erklären, als indem ich mich auf unbestimmte Formeln stütze, welche auf eine Menge organischer Verbindungen anwendbar wären, denen dieselben in der That nicht zukommen. Sonach sind über die Bildung dieser Säure neue Untersuchungen anzustellen.

Die Schleimsäure schmeckt schwach sauer, röthet das Lackmus und knirscht zwischen den Zähnen. Im kalten Wasser löst sie sich nur wenig auf, dagegen etwas mehr im kochenden Wasser, das $\frac{1}{16}$ seines Gewichtes aufnimmt, beim Erkalten aber sie zum Theil wieder in kleinen Krystallen absetzt.

Im Alkohol scheint sie durchaus unlöslich zu seyn. Bei der Destillation liefert sie außer den gewöhnlichen Produkten auch eine eigenthümliche Säure.

Die Schleimsäure und Salpetersäure reagiren auch auf einander, wenn beide konzentrirt angewendet und erhitzt werden. Es erzeugt sich eine kohlige, schwarze und glänzende Substanz. Wird sie mit Kali bis auf 200° erhitzt, so entbindet sich Wasserstoff und es entsteht oxalsaures und essigsaures Kali. Das mit Schleimsäure gesättigte Wasser giebt mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser Niederschläge, welche in einem Überschuß von Säure sich wieder auflösen.

Man sucht zuweilen Schleimsäure zu erzeugen, um Stoffe zu erkennen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure diese Säure liefern, besonders aber um die gewöhnlichen Zuckerarten vom Milchzucker zu unterscheiden. Bei Anstellung dieser Versuche muß man nicht unbeachtet lassen, daß die Schleimsäure durch einen Überschuß von Salpetersäure zerstört werden kann.

3131. Schleimsaure Salze oder Mucate (Mucates). Das kohlensaure Kali oder Natron bildet kleine körnige Krystalle, welche im kalten Wasser sehr wenig löslich sind; dagegen löst kochendes Wasser ⅛ seines Gewichtes vom ersten und ⅕ vom zweiten Salze auf. Mit Ausnahme dieser beiden Salze und des schleimsauren Lithions sind alle schleimsauren Metalloxyde im neutralen Zustande fast ganz unlöslich im Wasser. Dagegen lösen sie sich in überschüssiger Schleimsäure oder wenigstens in den starken Säuren auf, welche mit ihren Basen lösliche Salze bilden können. Es scheint jedoch, daß die Löslichkeit der schleimsauren Salze in den Säuren nach der Natur des Salzes selbst sehr verschieden seyn kann. So trübt nach Scheele das mit Schleimsäure gesättigte Wasser die Nitrate von Blei, Quecksilber und Silber, so wie das Chlorblei, giebt aber keinen Niederschlag mit den Magnesia- und Thonerdesalzen und eben so wenig mit den Sulphaten des Mangans, Eisens, Zinks oder Kupfers.

Das Baryt-, Strontian- und Kalkwasser zersetzen die Auflösungen der schleimsauren Salze, indem sie sich ihrer

Säure bemächtigen und flockige Niederschläge bilden. Die Säuren fällen daraus die Schleimsäure als Hydrat.

Die Mucate zersetzen sich im Feuer, indem sie die gewöhnlichen Produkte liefern und einen eigenthümlichen Geruch verbreiten, ähnlich demjenigen, welcher sich unter gleichen Umständen aus den weinsteinsauren Salzen entwickelt.

Schleimsaures Blei. Alle neutralen Bleiauflösungen liefern mit aufgelöster Schleimsäure oder einem schleimsauren Salz ein weißes, im Wasser unlösliches Pulver, welches schleimsaures Blei ist. Ammoniak entzieht ihm einen Theil seiner Säure und läßt ein schleimartiges basisches Salz zurück, welches beim Trocknen die Kohlensäure der Luft anzieht. Das neutrale schleimsaure Blei besteht aus

1 At. Schleimsäure	.	1321,0	oder 48,65
1 At. Bleioxyd	.	1394,6	51,35
1 At. schleimsaures Blei	.	2715,6	100,00

Brenzschleimsäure. (Acide pyromucique.)

Scheele, opusc. II, 114. Trommsdorff, dessen neues Journ. d. Pharm. XVII, 59. Houtou-Labillardière ebendas. III, 2, 381. John, Magaz. der Pharm. IX, 292. Boussingault, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3132. Die Schleimsäure liefert bei der Destillation ungefähr $\frac{1}{15}$ ihres Gewichtes Brenzschleimsäure, von der ein Theil sich sublimirt und ein anderer Antheil sich in der destillirten Flüssigkeit auflöst. Man löst das Ganze im Wasser auf, behandelt es mit thierischer Kohle, dampft ab und läßt die konzentrirte Flüssigkeit krystallisiren. Die Krystalle reinigt man durch Sublimation oder durch nochmaliges Krystallisiren im Wasser.

Die Brenzschleimsäure hat keinen Geruch und ihr Geschmack ist sehr sauer. An der Luft ist sie unveränderlich. Sie schmilzt bei 130° und sublimirt bei einigen Graden darüber zu flüssigen Tropfen, welche zu einer krystallinischen mit sehr feinen Nadeln bedeckten Masse erstarren. 1 Theil dieser Säure löst sich in 26 Th. kalten und in viel weniger kochenden Wassers auf, aus welchem beim Erkalten wieder Säure

Die Oxalwasserstoffsäure fällt das Kalk-, Strontian- und Barytwasser; die Niederschläge werden durch einen leichten Säureüberschuß wieder aufgelöst. Sie hat diese Eigenschaft mit der Weinsteinsäure gemein, von der sie sich dadurch unterscheidet, daß sie nicht wie diese eine konzentr. Auflösung von Kali oder einem Salze dieser Basis fällt. Mit Aepfelsäure kann sie nicht verwechselt werden, weil diese mit den genannten drei Basen keine Niederschläge giebt.

Das basisch- und neutrale essigsaure und das salpetersaure Blei, ebenso wie das salpetersaure Silber werden durch diese Säure in voluminösen farblosen Flocken gefällt. Zink und Eisen löst sie unter Wasserstoffentbindung auf. Auf Zinn dagegen wirkt sie weder in der Wärme noch bei gewöhnlicher Temperatur.

Setzt man eine konzentrirte Auflösung dieser Säure mehrere Monate der feuchten Luft aus, so erleidet sie keine Veränderung; ist aber die Auflösung mit Wasser verdünnt, so bedeckt sie sich nach wenigen Tagen mit Schimmel.

Die in den zur Analyse verwendeten Blei- und Zinksalzen befindliche Oxalwasserstoffsäure ist nach Guérin zusammengesetzt aus

8 At. Kohlenstoff	.	306,0	oder 32,4
6 At. Wasserstoff	.	37,5	3,9
6 At. Sauerstoff	.	600.0	63.7
		943,5	100.0

Die wasserhaltige Säure enthält außerdem ein Atom Wasser oder 5,6 Proz.

Aus den Untersuchungen, welche Guérin über diese Säure angestellt hat, geht hervor, daß dieselbe mit der Aepfelsäure gar nichts gemein hat. Der ihr gegebene Name sollte nicht länger beibehalten werden, da er eine nahe Beziehung zur Oxalsäure ausdrückt, die wahrscheinlich gar nicht existirt. Der Name soll an Oxalsäure und Wasserstoff erinnern; nun aber hat man, wenn $C^8 H^6 O^6$ in H^6 und $C^8 O^6$ zersetzt wird, in $C^8 O^6$ zwar eine mit der Oxalsäure isomerische Verbindung, aber nicht Oxalsäure selbst. Drückt man übrigens die wasserfreie Säure durch die Formel $C^8 H^6 O^6$ und die wasserhaltige Säure durch $C^{16} H^{12} O^{12} H^2 O$ aus, so

ist es sehr wahrscheinlich, daß diese Anomalie nur davon herrührt, daß die Formel der wasserfreien Säure selbst nicht ganz richtig ist.

Bringt man einen Theil Oxalwasserstoffsäure mit drei Theilen Salpetersäure in eine Flasche, und läßt sie einen Monat lang in gewöhnlicher Temperatur stehen, wobei man jedoch täglich umschütteln muß, so erhält man nach Verlauf dieser Zeit viel krystallisirte Oxalsäure. Dabei findet Entbindung von Stickstoff und Kohlensäure statt.

In der Wärme mit Salpetersäure behandelt, verwandelt sie sich in Sauerkleesäure und Kohlensäure. Mit einem Theil konzentrirter Schwefelsäure erhitzt, welche mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünt worden, giebt sie Kohlensäure und schwefliche Säure.

Durch gemeinschaftliche Einwirkung der Schwefelsäure und des Manganüberoxydes bei gelinder Wärme, verwandelt sie sich in Ameisensäure.

Die Salzsäure wirkt in der Kälte gar nicht auf die Oxalwasserstoffsäure; in der Wärme wird die Flüssigkeit gelb, ohne daß sich ein Gas entbindet.

Bei 106° fängt sie an gelb zu werden und erleidet eine Veränderung. In einem Destillirapparat erhitzt, bläht sie sich bedeutend auf und liefert alle Produkte, die man durch Destillation organischer stickstofffreier Substanzen erhält. Die in der Retorte bleibende Kohle ist sehr voluminös und läßt sich schwer einäschern. Sehr wahrscheinlich ist es übrigens, daß die Oxalwasserstoffsäure eine eigenthümliche Brenzsäure geben würde.

Um diese Säure zu bereiten, mischt Guérin einen Theil arabisches Gummi mit zwei Theilen Salpetersäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt wird, giebt dann das Gemenge in eine viermal größere Retorte, als dessen Volum es erfordert und bringt mit derselben einen tubulirten Glasballon in Verbindung. Man erhitzt allmählig bis sich endlich das Gummi aufgelöst hat, und sobald man salpetrigsaure Dämpfe bemerkt, zieht man das Feuer weg; es entbindet sich dann sehr viel Stickstoffoxyd. Sobald die Gasentbindung aufgehört hat, erhält man die Flüssigkeit noch eine

Stunde lang im Kochen, verdünnt sie dann mit der vierfachen Menge Wassers und gießt so viel Ammoniak hinzu, bis sie gänzlich gesättigt ist. Hierauf wird sie mit einer Auflösung von salpetersaurem Kalk versetzt, um die Sauerkleesäure zu fällen, die sich fast immer nur in geringer Quantität erzeugt. Die röthlich gelbe Flüssigkeit wird, nachdem sie filtrirt worden, durch essigsaures Blei gefällt. Der Niederschlag wird dann auf ein Filter gebracht und so lange ausgewaschen, bis die durchlaufende Flüssigkeit sich nicht mehr durch Schwefelwasserstoff schwarz färbt. Dieser Niederschlag wird hierauf durch einen Strom dieses Gases, welcher zuvor gewaschen worden, oder auch durch Schwefelsäure zersetzt, welche mit der 6fachen Menge Wassers verdünnt wird.

Die also erhaltene Säure ist gelb gefärbt; man dampft sie bei gelinder Hitze ab. Ist die Auflösung hinreichend konzentrirt, so neutralisirt man sie durch Ammoniak und dampft sie dann ab, bis sie zu krystallisiren beginnt. Die Krystalle, welche man erhält, erscheinen schwarz, allein man entfärbt sie durch gereinigte thierische Kohle. Die entfärbte Flüssigkeit wird durch essigsaures Blei aufs Neue gefällt und die eben beschriebene Behandlung wiederholt.

Die saure Auflösung, welche man nun erhält, wird fast bis zur Syrupdicke abgedampft, dann die Konzentration unter dem Rezipienten der Luftpumpe vollendet. Man muß jedoch dabei Sorge tragen, das Abdampfen nicht zu weit zu treiben, weil sonst ein Zeitpunkt eintritt, wo die Säure gelb wird; Guérin glaubt, es trete dann eine beginnende Zersetzung ein, dieß scheint mir aber nicht wahrscheinlich zu seyn. In diesem konzentrirten Zustande enthält der Rückstand zwei Atome Wasser in zwei Atomen Säure.

Tausend Theile arabisches Gummi, Zucker oder Stärke mit zwei tausend Th. Salpetersäure behandelt, geben ungefähr drei Theile Oxalwasserstoffsäure.

Trommsdorff wendet ein Verfahren an, weches dem oben beschriebenen vorzuziehen ist. Er behandelt den Zucker mit dem gleichen Gewichte Salpetersäure von 1,2 sp. G. Sobald das Gemenge anfängt zu sieden, zieht man das Feuer

zurück und läßt fortkochen, wobei sich viel Gas entbindet. Die Flüssigkeit wird dick und färbt sich hellgelb.

Man verdünnt sie mit Wasser und sättigt sie noch warm mit Kreide. Durch Filtriren sondert man nun den Kreideüberschuß nebst dem oxalsauren Kalk von der Flüssigkeit und dampft diese ab, worauf man sie mit konzentrirtem Weingeist mischt, der den oxalwasserstoffsauren Kalk fällt.

Dieser wird auf einem Tuch gesammelt, im Wasser wieder aufgelöst, mit thierischer Kohle behandelt und filtrirt und hierauf durch essigsaures Blei zersetzt. Man erhält nun unlösliches oxalwasserstoffsaures Blei; dieses wird wiederum durch Schwefelsäure zersetzt, und liefert so freie Oxalwasserstoffsäure. Da dieselbe gefärbt ist, so muß man sie durch Natron sättigen, dieses Salz mit Thierkohle behandeln, es aufs Neue durch essigsaures Blei fällen und aus dem erhaltenen Salz die Säure zuletzt wieder abscheiden. Auf diese Weise geben acht Unzen Zucker fast eine Unze Säure.

3135. Oxalwasserstoffsaure Salze. (Oxalhydrates). Doppeltoxalwasserstoffsaures Ammoniak. Es krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen, die sich in zwei Flächen endigen. Es ist farblos, an der Luft unveränderlich und schmeckt schwach sauer. 100 Th. Wasser lösen bei 15° 1,22 Theile und bei 100° 24,35 Theile auf. Es ist im kalten Alkohol unlöslich, löst sich aber im kochenden auf. Einer Temperatur von 11° ausgesetzt, wird es gelb und fängt an sich zu zersetzen.

Eine Auflösung von neutralem oxalwasserstoffsaurem Ammoniak der Luft ausgesetzt, setzt Krystalle des sauren Salzes ab.

Das neutrale oxalwasserstoffsaure Ammoniak ist sehr löslich und nicht fähig zu krystallisiren.

Oxalwasserstoffsaures Kali. Wenn man die Oxalwasserstoffsäure mit Kalibicarbonat neutralisirt und die Auflösung der Luft aussetzt, so bildet sich ein neutral reagirendes Salz, welches in durchsichtigen schiefen und geschobenen Säulen krystallisirt. Läßt man aber, statt diese Säure mit Kalibicarbonat zu neutralisiren, einen sehr kleinen Ueberschuß von Oxalwasserstoffsäure, so erhält man ein Salz, wel-

ches in nadelförmigen, durchsichtigen, geschobenen Säulen krystallisirt und das Lackmus röthet.

Oxalwasserstoffsaures Natron. Die Oxalwasserstoffsäure bildet mit dem Natron ein neutrales und ein saures Salz, welche beide nicht krystallisiren wollen.

Oxalwasserstoffsaurer Baryt. Gießt man neutrales oxalwasserstoffsaures Ammoniak oder Kali in eine Chlorbariumauflösung, wobei man darauf zu achten hat, daß beide Auflösungen konzentrirt sind, so bildet sich ein weißer flockiger Niederschlag, welcher weder sauer, noch basisch reagirt und in viel kaltem Wasser sich auflöst; abgedampft liefert er nur Krusten. Behandelt man Baryt mit einem kleinen Ueberschusse von Oxalwasserstoffsäure, so erhält man bei freiwilliger Verdunstung einen trocknen Rückstand, der einer Gummihaut gleicht.

Oxalwasserstoffsaurer Strontian. Das Neutralsalz wird wie das Barytsalz bereitet, und hat auch dieselben Eigenschaften; das saure Salz krystallisirt in geraden durchsichtigen Säulen, welche kreuzförmig gruppirt sind.

Oxalwasserstoffsaurer Kalk. Das neutrale Salz wird wie das Barytsalz bereitet; es ist sowohl in der Kälte als in der Wärme sehr wenig löslich und krystallisirt nicht. Das saure Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen.

Anderthalb oxalwasserstoffsaures Zink. Es ist ein weißes Pulver, welches im kalten Wasser unlöslich, im kochenden aber sehr löslich ist. Die Auflösung röthet das Lackmus etwas. Es löst sich in seiner eigenen Säure auf. Man bereitet es, indem man mit Wasser verdünnte Oxalwasserstoffsäure mit granulirtem Zink erhitzt; es findet dabei eine beträchtliche Wasserstoffentbindung statt und das saure Salz fällt als weißes Pulver nieder.

Oxalwasserstoffsaures Blei. Dieses Salz ist farblos und in einem Ueberschusse seiner Säure, im Alkohol und im kalten Wasser unlöslich. Kochendes Wasser löst sehr wenig davon auf, und setzt das aufgelöste Salz beim Erkalten als zarte Blättchen wieder ab. Es enthält kein Krystallisationswasser.

Bei 120° fängt es an sich zu zersetzen und wird bei 135° gelb. In dieser Temperatur bildet es geschmolzene gelbe Kügelchen; bei 140° werden diese Kügelchen roth und endlich bei 150° verändern sie sich gänzlich. Erhitzt man sie in einer Röhre bis zum Verkohlen, so geben sie einen Rückstand, welcher, wenn er noch heiß mit der Luft in Berührung kommt, glühende Kügelchen liefert, welche Spuren eines dicken Rauches hinterlassen.

Oxalwasserstoffsaures Kupfer. Die Säure löst das Kupfer und leichter noch das Kupferoxyd auf; das bläuliche Salz aber krystallisirt nicht.

Oxalwasserstoffsaures Quecksilber. Das Quecksilberoxyd bildet mit dieser Säure ein fast unlösliches weißes Salz, welches das Lackmus röthet.

Humussäure.

Syn. Ulmin; Ulminsäure; Moderstoff, Torfmaterie. Franz. Acide ulmique; Ulmine.

Klaproth, Gehlen, neues allg. Journ. d. Chem. IV, 329. Th. Saussüre, ebendas. IV, 684. Einhof, ebendas. VI, 381. Proust, Gehlen, Journ. f. Chem. u. Ph. III, 374. Braconnot, ebendas. IX, 132, auch Schweigg. Journ. XXVII, 328 und Gilberts Ann. LXIII. 365. Lowitz Ann. de Chim. VI, 15. Berthollet, ebendas. VI, 212. Vauquelin, ebendas. XXI, 44. Smithson, Journ. d. Ph. LXXVIII, 311. Berzelius, Scherers Ann. VII, 224. Poggend. Ann. XIII, 84. Sprengel, Kastners Archiv VII, 163 u. VIII, 145. Zenneck, ebend. XII, 408. Döbereiner. Ann. de Ch. et de Ph. XXIV, 335. Dümenil, Schweigger-Seidel, Journ. LIII, 126. Boullay, Schweigger-Seidel, Journ. LX. 107. Malaguti, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

5136. Die Bäume und besonders die Ulmen oder Rüster, namentlich wenn sie alt sind, leiden häufig an einer Krankheit, und zwar vorzüglich unter der Rinde; sie schwitzen dann eine Flüssigkeit aus, welche allmählig austrocknet und einen Rückstand hinterläßt, der hauptsächlich aus einer schleimigen Substanz und aus kohlensaurem oder essigsaurem Kali besteht. Die Anwesenheit des kohensauren Kali's und der Einfluß der Luft verändern bald die ausgeschwitzten Stoffe, und es bil-

ches in nadelförmigen, durchsichtigen, geschobenen Säulen krystallisirt und das Lackmus röthet.

Oxalwasserstoffsaures Natron. Die Oxalwasserstoffsäure bildet mit dem Natron ein neutrales und ein saures Salz, welche beide nicht krystallisiren wollen.

Oxalwasserstoffsaurer Baryt. Gießt man neutrales oxalwasserstoffsaures Ammoniak oder Kali in eine Chlorbariumauflösung, wobei man darauf zu achten hat, daß beide Auflösungen konzentrirt sind, so bildet sich ein weißer flockiger Niederschlag, welcher weder sauer, noch basisch reagirt und in viel kaltem Wasser sich auflöst; abgedampft liefert er nur Krusten. Behandelt man Baryt mit einem kleinen Ueberschusse von Oxalwasserstoffsäure, so erhält man bei freiwilliger Verdunstung einen trocknen Rückstand, der einer Gummihaut gleicht.

Oxalwasserstoffsaurer Strontian. Das Neutralsalz wird wie das Barytsalz bereitet, und hat auch dieselben Eigenschaften; das saure Salz krystallisirt in geraden durchsichtigen Säulen, welche kreuzförmig gruppirt sind.

Oxalwasserstoffsaurer Kalk. Das neutrale Salz wird wie das Barytsalz bereitet; es ist sowohl in der Kälte als in der Wärme sehr wenig löslich und krystallisirt nicht. Das saure Salz krystallisirt in durchsichtigen vierseitigen Säulen.

Anderthalb oxalwasserstoffsaures Zink. Es ist ein weißes Pulver, welches im kalten Wasser unlöslich, im kochenden aber sehr löslich ist. Die Auflösung röthet das Lackmus etwas. Es löst sich in seiner eigenen Säure auf. Man bereitet es, indem man mit Wasser verdünnte Oxalwasserstoffsäure mit granulirtem Zink erhitzt; es findet dabei eine beträchtliche Wasserstoffentbindung statt und das saure Salz fällt als weißes Pulver nieder.

Oxalwasserstoffsaures Blei. Dieses Salz ist farblos und in einem Ueberschusse seiner Säure, im Alkohol und im kalten Wasser unlöslich. Kochendes Wasser löst sehr wenig davon auf, und setzt das aufgelöste Salz beim Erkalten als zarte Blättchen wieder ab. Es enthält kein Krystallisationswasser.

Bei 120° fängt es an sich zu zersetzen und wird bei 135° gelb. In dieser Temperatur bildet es geschmolzene gelbe Kügelchen; bei 140° werden diese Kügelchen roth und endlich bei 150° verändern sie sich gänzlich. Erhitzt man sie in einer Röhre bis zum Verkohlen, so geben sie einen Rückstand, welcher, wenn er noch heiß mit der Luft in Berührung kommt, glühende Kügelchen liefert, welche Spuren eines dicken Rauches hinterlassen.

Oxalwasserstoffsaures Kupfer. Die Säure löst das Kupfer und leichter noch das Kupferoxyd auf; das bläuliche Salz aber krystallisirt nicht.

Oxalwasserstoffsaures Quecksilber. Das Quecksilberoxyd bildet mit dieser Säure ein fast unlösliches weißes Salz, welches das Lackmus röthet.

Humussäure.

Syn. Ulmin; Ulminsäure; Moderstoff, Torfmaterie. Franz. Acide ulmique; Ulmine.

Klaproth, Gehlen, neues allg. Journ. d. Chem. IV, 329. Th. Saussüre, ebendas. IV, 684. Einhof, ebendas. VI, 381. Proust, Gehlen, Journ. f. Chem. u. Ph. III, 374. Braconnot, ebendas. IX, 132, auch Schweigg. Journ. XXVII, 328 und Gilberts Ann. LXIII. 365. Lowitz Ann. de Chim. VI, 15. Berthollet, ebendas. VI, 212. Vauquelin, ebendas. XXI, 44. Smithson, Journ. d. Ph. LXXVIII, 311. Berzelius, Scherers Ann. VII, 224. Poggend. Ann. XIII, 84. Sprengel, Kastners Archiv VII, 163 u. VIII, 145. Zenneck, ebend. XII, 408. Döbereiner. Ann. de Ch. et de Ph. XXIV, 335. Dümenil, Schweigger-Seidel, Journ. LIII, 126. Boullay, Schweigger-Seidel, Journ. LX. 107. Malaguti, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

5136. Die Bäume und besonders die Ulmen oder Rüster, namentlich wenn sie alt sind, leiden häufig an einer Krankheit, und zwar vorzüglich unter der Rinde; sie schwitzen dann eine Flüssigkeit aus, welche allmählig austrocknet und einen Rückstand hinterläßt, der hauptsächlich aus einer schleimigen Substanz und aus kohlensaurem oder essigsaurem Kali besteht. Die Anwesenheit des kohensauren Kali's und der Einfluß der Luft verändern bald die ausgeschwitzten Stoffe, und es bil-

det sich eine braune Substanz, die sich mit Kali verbindet. Diese Verbindung wurde an den Ulmen gesammelt und zuerst durch Vauquelin, später aber auch von Klaproth untersucht. Thomson nannte diesen Stoff Ulmin, welchen Namen nachher Braconnot auch der braunen kalihaltigen Substanz gab, welche er künstlich erzeugte. Berzelius änderte diesen Namen in Erdsäure um, weil die Ackerkrumme oder Dammerde mit Alkalien behandelt eine beträchtliche Menge von dieser Säure liefert.

Die Humussäure scheint sich unter sehr verschiedenen Umständen zu bilden. Da man aber die meisten mit der Humussäure verwandten Stoffe nicht sehr sorgfältig miteinander verglichen und untersucht hat, so ist es leicht möglich, daß alle diese braunen Substanzen, welche sich in den Alkalien auflösen und durch Säure wieder daraus gefällt werden, nicht identisch sind, sondern mehrere, wirklich verschiedene Arten bilden.

Diese Stoffe, welche man bisher als identisch betrachtete, bilden sich übrigens in vielen Fällen, wo vegetabilische Substanzen dem Einflusse der Luft und des Wassers ausgesetzt sind, während zugleich Kali, dessen Carbonat oder eine andere kräftige Basis zugegen sind. Holz und Stroh, so wie viele Farbstoffe, erleiden nach und nach an freier Luft diese Veränderung. Dadurch verliert das Holz seine Festigkeit, und der Dünger liefert unter diesen Umständen viel Humussäure an Ammoniak gebunden, welches durch Zersetzung thierischer Stoffe gebildet wird. Das rohe Garn scheint durch Humussäure gefärbt zu seyn, welche offenbar beim Rösten des Flachses gebildet wird. Unter dem Wasser erzeugt sich diese Säure leicht, weil jene Flüssigkeit beständig Luft absorbirt. Auf diese Weise verwandeln sich auch die Pflanzenüberreste nach und nach in Torf, der fast ganz aus Humussäure besteht. In den Braunkohlen findet sich ebenfalls Humussäure, wird aber darin stets von bituminösen Stoffen begleitet. Die kölnische Umbra, welche eigentlich nur eine Art Torf ist, das Heideland und die Dammerde bestehen größtentheils aus Humussäure. Die Stoffe, welche Berzelius Apotheme nannte, scheinen größtentheils aus humussauren Verbindungen zu bestehen. Viele Farbstoffe verwandeln sich unter Mitwirkung von Kali,

Natron und Ammoniak oder deren Carbonaten an der Luft schnell in eine braune Substanz, welche gegen diese Basen die Rolle einer Säure spielt. Durch Wärme wird diese Umwandlung sehr beschleunigt.

Selbst das Holz, wenn es in einem Tiegel mit Wasser im Kontakt mit der Luft erhitzt wird, bildet humussaures Kali und die daraus abgeschiedene Humussäure besitzt nach Braconnot alle Eigenschaften derjenigen Humussäure, welche aus den Bäumen ausschwitzt.

Durch die Wärme verwandeln sich viele vegetabilische Substanzen in Humussäure. Die Kohlenbrände oder das halbverkohlte Holz und der Ruß enthalten ebenfalls viel Humussäure. Auch in dem rohen Holzessig und im gebrannten Zucker scheint diese Säure vorzukommen.

Die durch Schwefelsäure verkohlten Pflanzenstoffe bestehen auch größtentheils aus Humussäure.

Endlich bildet sich, wenn man die Verbindungen des Kohlenstoffs mit Eisen, namentlich das Roheisen mit Schwefel- oder Salzsäure behandelt, oft eine braune in Alkalien lösliche Substanz, welche ebenfalls Humussäure zu seyn scheint.

3157. Diese verschiedenen Verfahrungsarten lieferten aber immer nur eine amorphe Säure; Malaguti stellte zuerst Humussäure in krystallinischen Blättchen dar.

Wenn man im Wasserbad eine Auflösung von Rohrzucker mit sehr wenig Salpetersäure kochen läßt, und zwar in einem Apparat, der so eingerichtet ist, daß der sich kondensirende Dampf wieder in den Rezipienten zurückfallen kann; so bemerkt man nach fünfstündigem Kochen, daß die Flüssigkeit, welche anfangs farblos war, blaßroth geworden ist, und daß sich bräunlich gefärbte Humussäure abgesetzt hat. Fährt man mit dem Kochen fort, so wird die Flüssigkeit immer dunkler und es setzt sich immer mehr Humussäure ab. Erhält man die Masse sechzig Stunden im Kochen, so zeigt sich endlich Ameisensäure, welche man in namhafter Menge abscheiden kann.

Stellt man diesen Versuch mit Traubenzucker an, so erhält man dieselben Resultate, nur mit dem Unterschiede, daß die Humussäure sich schon nach vier- bis fünfstündigem Kochen bildet.

Macht man diese Versuche in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure, so bleibt das Resultat noch dasselbe, und es scheint überhaupt, daß jeder oxygenirende Körper, der langsam auf Traubenzucker einwirkt, dasselbe Produkt liefert.

Kocht man Traubenzucker mit chromsaurem Kali oder Silberoxyd, so bildet sich Ameisensäure und Humussäure. Das doppelt chromsaure Kali und der Indigo liefern dagegen nur Kohlensäure.

Nehmen wir die zuerst von Boullay gelieferte Analyse der Humussäure an, welche später von Fremy und Malaguti mit krystallisirter Säure wiederholt und vollkommen bestätigt wurde, so läßt sich folgende Theorie aufstellen, die als Ausdruck dieser Reaction dient.

$$\left.\begin{array}{l}\text{2 At. Traubenzucker } C^{24}H^{28}O^{14} \\ \text{und 6 At. Sauerstoff } O^{6}\end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{ll}\text{3 At. Ameisensäure} & C^{12}H^{6}O^{9} \\ \text{1/5 At. Humussäure} & C^{12}H^{6}O^{3} \\ \text{16 At. Wasser} & H^{16}O^{8}\end{array}\right.$$

Die Humussäure kann mittelst kohlensaurem Kali aus den verschiedenen Substanzen ausgezogen werden, welche oben bereits aufgezählt worden sind. Braconnot empfiehlt folgendes Verfahren. Man erhitzt in einem Silbertiegel gleiche Theile Holzsägespäne oder Lumpen mit Aetzkali und etwas Wasser, wobei beständig umgerührt werden muß. Die Masse wird weich und löst sich fast augenblicklich auf, indem sie sich stark aufbläht. Man nimmt nun den Tiegel vom Feuer und fährt fort umzurühren. Würde man bei abgehaltener Luft operiren, so erweicht blos die Holzfaser ohne Humussäure zu bilden. Die Masse absorbirt den Sauerstoff der Luft, um sich in Humussäure zu verwandeln. Gießt man eine Säure in humussaures Kali, so wird die Humussäure gefällt und kann nun auf einem Filter gesammelt werden. Wirkt Kali in der Hitze auf Holz ein, so wird, noch ehe die Humussäurebildung beginnt, eine eigene Verbindung erzeugt, welche noch näher untersucht werden muß; zugleich entbindet sich Wasserstoffgas.

3138. Die Humussäure ist ganz schwarzbraun. Getrocknet ist sie sehr spröde und bricht leicht in eckige Stückchen. Im Wasser ist sie unlöslich. Aus ihren Auflösungen in Alka-

n wird sie als Hydrat gefällt und löst sich dann in 1500
h. kochenden Wassers, in 2500 Th. von 15 oder 18° und
)0 Th. Wassers von 0° auf.

Das kalte Wasser wird durch die Humussäure gelb, das
hende aber dunkelbraun gefärbt. In salzhaltigem oder
erlichem Wasser ist sie ganz unlöslich. Die Schwefelsäure
: sie scheinbar ganz unverändert auf, indem sie sich sepia-
un färbt. Durch Wasser wird sie aus dieser Auflösung
der gefällt. Lackmus wird durch die Humussäure geröthet.
i der Destillation liefert sie ½ ihres Gewichtes einer farb-
n wäßrigen Flüssigkeit, welche Essigsäure enthält, ferner
wenig öliges Liquidum, welche sich sowohl in Alkohol als
Alkalien auflöst, und es bleibt endlich als Rückstand fast
Hälfte ihres Gewichtes Kohle von bronzeähnlichem An-
en.

Nach Braconnot giebt die Humussäure in einer ge-
chten Auflösung von Gallussäure und Gallerte einen brau-
schweren Niederschlag, der sich in überschüssiger Gallerte
der auflöst. Das mit Humussäure gesättigte Wasser wird
ch salpetersaures Blei und Silber fast gänzlich entfärbt,
em sich braune Niederschläge bilden. Sie wird auch durch
petersauren Baryt, schwefelsaures Eisenoxyd und essigsaure
onerde gefällt, wenn das Gemisch mit diesen Salzen ei-
e Zeit lang stehen bleibt. Kalkwasser erzeugt in der Auf-
ung der Humussäure keine Veränderung; das Kalkpulver
r entfärbt sie größtentheils. Mit Bleioxyd findet eine
lständige Entfärbung statt.

Die Humussäure ist im Alkohol auflöslich, und bleibt
freiwilligem Verdunsten desselben in krystallinischen Blätt-
n zurück.

Die Versuche, welche Boullay zur Ermittlung der Zu-
mensetzung dieser Säure anstellte, scheinen mir alles Ver-
uen zu verdienen. Nach ihm enthält ein Mischungsgewicht
selben

60 At. Kohlenstoff	2295,6	oder	57,64
30 At. Wasserstoff	187,2		4,70
15 At. Sauerstoff	1500,0		37,56
	3982,8		100,0

Die Humussäure spielt eine wichtige Rolle im Dünger, in der Ackerkrumme und im Heideland. Sie wirkt wahrscheinlich als kräftiges Düngungsmittel, entweder im freien Zustand, oder als lösliches humussaures Ammoniak, oder selbst als Kalksalz.

Das humussaure Ammoniak, welches man bereitet, indem man hydratische Humussäure im Ueberschusse mit Ammoniak digerirt, kann als Tuschfarbe angewendet werden und giebt verschiedene Nüancen von Sepiabraun.

Nach Braconnot liefert Flugruß vermöge seines Humussäuregehaltes durch Vermischung mit Wasser und etwas gelöschtem Kalk ohne Leimzusatz eine braune Substanz, welche in der Tapetenfabrikation als Farbe zum Grundiren angewendet werden kann.

Die löslichen humussauren Salze können auch als Farbe auf Wolle, Seide und Baumwolle angewendet werden und geben auf den mit Alaun gebeizten Zungen ein Fahlroth.

Gallertsäure.*

Syn. Pektische Säure, Pflanzengallerte. Lat. Acidum pecticum. Franz. Acide pectique.

Vauquelin Ann. de Ch. V, 100; VI, 282. Ann. de Ch. et Ph. XLI, 46. Payen, J. de Pharm. X, 390. Braconnot, Schweigg. J. XLIV, 141 und XLV, 400. Guibourt, ebendas. XLIV, 136. Santen, Poggend. Ann. IX, 117.

3139. Der Name dieser Säure bezieht sich auf die Eigenschaft derselben, eine voluminöse Gallertmasse zu bilden, entweder für sich allein als Hydrat, oder wenn sie an Basen gebunden wasserhaltige Salze bildet. Die Gallertsäure ist eine farblose und geschmacklose Gallertmasse, die schwach sauer reagirt, im Alkohol unlöslich und im Wasser, besonders im kalten nur sehr wenig löslich ist. Gelinder Hitze ausgesetzt, trocknet sie allmählich ein, indem sie ihr Volum sehr bedeutend vermindert. Die Säure selbst, so wie ihre Salze können eine ungeheure Menge Wasser zurückhalten, ohne ihren festen Aggregatzustand zu verlieren. Diese Eigenschaft der

Gallertsäure und ihrer auflöslichen Salze wird auch durch die Zugabe von Zucker gesteigert.

Bei der Destillation liefert die Gallertsäure viel brenzliches Oel und hinterläßt einen bedeutenden Rückstand von Kohle. Ammoniakalische Produkte entwickeln sich nicht, was beweist, daß sie keinen Stickstoff enthält. Durch Schwefelsäure wird die Gallertsäure geschwärzt unter Entbindung von schweflichter Säure; die Salpetersäure verwandelt sie in Sauerkleesäure und Schleimsäure. Schmelzendes Kali erzeugt ebenfalls Sauerkleesäure. Die Auflösung der kohlensauren Alkalien wird bei gelinder Erwärmung sehr leicht durch die Gallertsäure zersetzt, wobei sich Kohlensäure entbindet.

In den Pflanzen existiren zwei Substanzen, welche beide die Grundlage aller Gallertarten bilden, die aus den verschiedenen Theilen der Pflanzen ausgezogen werden können.

Die eine dieser Substanzen ist die Gallertsäure, welche sich nach Braconnot in den Runkelrüben, Möhren, gewöhnlichen Rüben, den Wurzelknollen der Dahlia und der Erdäpfel finden; ferner in den Wurzeln der Phytolacca, der Skorzoneren, der Gichtrose, der knolligen Phlomis, des Ampfers und der knolligen Spierstaude; in den Zwiebeln, in den Blättern und Stängeln der krautartigen Pflanzen; in den Rinden fast aller Bäume, welche sie oft ganz farblos liefern, wie z. B. des Hollunders; zuweilen aber auch mit einem rothen Farbstoff gemengt, wie im Kirschbaum, Ahorn und der Haselstaude; in dem Obst, als in den Aepfeln, Birnen, Zwetschgen und den Kukurbitaceen; im Getreide und endlich in den Sägespänen.

Die andere Substanz wurde von demselben Chemiker Pektin genannt. Sie existirt in den Stachelbeeren und in den meisten Früchten, so wie in den Rinden fast aller Bäume. Selten ist irgend ein Pflanzentheil ganz frei von der einen oder andern dieser beiden Substanzen. Das Pectin kann sehr leicht in Gallertsäure übergehen, namentlich bewirken die Alkalien diese Umwandlung augenblicklich. Da man das Pectin erst nach der Gallertsäure kennen gelernt hat, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß viele Pflanzen oder Pflanzentheile, in welchen man diese Säure zu finden glaubte, viel-

leicht nur Pectin enthalten. Jedenfalls heischt die nahe Beziehung, in welcher beide zu einander stehen, die gemeinschaftliche Betrachtung derselben. Will man die Gallertsäure ganz leicht darstellen, so reibt man die Rüben oder Möhren mit einem Reibeisen zu Brei; man preßt den Saft aus und wäscht ihn zuletzt noch mit Wasser aus, indem man den Brei in einen Sack bringt. Würde man gypshaltiges Wasser anwenden, so bildet ein Theil der Gallertsäure eine im Wasser oder in kohlensauren Alkalien unlösliche Verbindung; diese aber läßt sich leicht wieder zersetzen mittelst eines kleinen Ueberschusses von kohlensaurem Natron, welches man dem Waschwasser zugiebt. Ist der Brei gehörig ausgewaschen, so zerrührt man ihn mit der 6 bis 8fachen Menge Wassers und setzt ungefähr ein Zehntel seines Gewichtes krystallisirtes kohlensaures Natron oder ein Fünfzigstel Aetzkali zu. Man läßt hierauf die Masse eine halbe Stunde kochen, filtrirt dann die kochende Flüssigkeit und fällt die Gallertsäure mittelst einer Säure; das Auswaschen derselben aber ist sehr schwierig. Man zersetzt daher lieber das gallertsaure Alkali durch sehr mit Wasser verdünntes Chlorcalcium; das erhaltene unlösliche Kalkpectat wird ausgewaschen und mit Wasser gekocht, dem zuvor etwas Salzsäure zugegeben worden, welche das Kalksalz zersetzt und die Gallertsäure frei macht. Zuletzt wird die abgeschiedene Säure noch mit kaltem Wasser ausgewaschen.

Die Eigenschaft der Gallertsäure, von selbst eine Gallerte zu bilden, welche, indem sie ganz geschmacklos ist, ein sehr beträchtliches Quantum Wasser zurückhält, macht sie zu verschiedenen nützlichen Anwendungen geeignet. Setzt man nämlich zu dieser Substanz wohlschmeckende Stoffe, so liefert sie sehr erfrischende, angenehme Gelées, die sich ganz zum Genusse für Kranke eignen. Wir führen zu dem Ende das von Braconnot zur Bereitung der Gelées aus Gallertsäure gegebene Rezept hier an. Man nimmt 1 Th. gelatinöse Gallertsäure und 3 Th. destillirtes Wasser, gießt nach und nach so viel schwache Kali- oder Natronauflösung zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt; hierauf erhitzt man dieselbe und fügt drei Theile Zucker hinzu, wovon ein

Theil auf einer Zitrone abgerieben worden, dann noch etwas verdünnte Salzsäure und rührt die Masse um, die nun bald eine süße, mit Zitronenessenz aromatisirte Gelee liefert. Ganz auf ähnliche Weise kann man Vanille-, Orangeblüthen-, Nelken-, Muskat-, Zimmt-, Rosen-Gelee rc. bereiten. Der mit Gewürzen versetzte Weingeist bildet mit gezuckertem gallertsaurem Kali ebenfalls angenehm schmeckende Gelees. Die Gallertsäure kann auch zu Limonaden und zu gelatinösen Konserven nützlich verwendet werden. Alle diese Präparate sind jedoch dem Schimmeln unterworfen, werden dagegen aber nicht sauer. Sie lassen sich bei allen Vergiftungsfällen als erweichende Gegengifte anwenden. Aus den Eigenschaften der gallertsauren Salze ergiebt sich, daß die auflöslichen fähig sind, die verderbliche Wirkung gewisser Mineralgifte und besonders der Blei-, Kupfer-, Zink-, Spießglanz- oder Quecksilbersalze aufzuheben. Allein so wirken sie nicht bei Vergiftungen durch Aetzsublimat, salpetersaures Silber oder Brechweinstein, denn die durch diese Salze gebildeten Niederschläge sind in überschüssiger Gallertsäure merklich auflöslich.

Gallertsaure Salze oder Pectate (Pectates.) Gallertsaures Kali, Natron und Ammoniak sind im Wasser löslich, allein sie werden selbst durch Salze im gallertförmigen Zustand gefällt, welche gar nicht auf sie einwirken. Kali und Natron liefern nach Braconnot mit den Auflösungen derselben einen aus basischen Pectaten dieser Basen bestehenden Niederschlag. Das Ammoniak wirkt nicht so und kann durch Alkohol aus dem neutralen Pectat abgeschieden werden. Das neutrale Ammoniakpectat wird durch Trocknen sauer, und erlangt nachher im Wasser seinen gelatinösen Zustand wieder. Diejenigen Basen, deren Carbonate im Wasser unlöslich sind, bilden auch mit Gallertsäure unlösliche Verbindungen. Das beste Verfahren, sie rein darzustellen, ist, wenn man sie aus neutralem gallertsauren Ammoniak durch doppelte Wahlverwandtschaft bereitet. Einige dieser Pectate sind etwas in den Solutionen gallertsaurer Alkalien auflöslich, wie z. B. das Antimon- Quecksilber, und Silberpectat, bei gallertsaurem Zink, Blei und Kupfer findet dieß nicht statt.

Gallertsaures Kali. Das neutrale Kalipectat erscheint nach dem Austrocknen als eine zersprungene gummiähnliche Masse. Es löst sich langsam im kalten Wasser auf und ist ganz geschmacklos. Wird es auf eine dunkelrothglühende Platte geworfen, so verwandelt es sich in humussaures Kali. In noch höherer Temperatur bläht es sich stark auf und hinterläßt dann ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle. Dieses Salz bildet, wie bereits erwähnt, mit dem Kali selbst wieder ein wenig lösliches basisches Salz, indem seine Auflösungen durch Kaliumsatz gefällt werden. Daraus erklärt sich, warum bei Bereitung der Gallertsäure durch Aetzkali, es durchaus erforderlich ist, einen Kaliüberschuß zu vermeiden. Das Kalipectat besteht in 100 Th. aus 85 Gallertsäure und 15 Kali. Das Atomgewicht der Gallertsäure scheint demnach 3343 zu seyn; da aber dieses Salz gewiß noch Wasser enthält, so ist wahrscheinlich dieses Gewicht etwas zu groß angenommen.

Gallertsaures Kupfer. Im hydratischen Zustand stellt es sich in gelatinösen grünen Klümpchen dar, auf welche weder das kalte oder warme Wasser, noch die schwache Essigsäure einwirken. Die verdünnte Salpetersäure bemächtigt sich der Basis und macht die Gallertsäure frei. Auf gleiche Weise wirken die übrigen starken Säuren. Aetzkali bemächtigt sich eines Theils dieser Säure, indem sie ein basisches Pectat hinterläßt.

Pectin. (Pectine.)

Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XLVII, 266 u. L, 381.

3140. Wir zählen hier, wie bereits erwähnt, eine neutrale Substanz auf, welche zu der Gallertsäure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Kastaniensäure zu dem Saponin, oder vielleicht die Stearinsäure zu dem Stearin.

Es würde der organischen Chemie ein wesentlicher Dienst geleistet werden, durch eine gründliche Untersuchung des Pectins und der Gallertsäure, wodurch gezeigt werden könnte, auf welche Weise die erste sich in die zweite verwandelt;

denn offenbar gehören diese beiden Körper einer Gruppe an, welche wahrscheinlich noch sich vergrößern dürfte.

Seit langer Zeit schon weiß man, daß die Früchte eine gallertartige Substanz enthalten, allein deren Eigenschaften sind noch nicht näher untersucht worden. Vauquelin, der sie in der Rohrcassie (Cassia fistula) und in den Tamarinden fand, glaubte in der letzten Zeit, daß sie sich nicht wesentlich von der Gallertsäure unterscheide. John dagegen hielt sie für identisch mit dem Bassorin. Guibourt nannte ein aus dem gegohrenen Safte der Stachelbeeren erhaltenes Produkt Grossulin, und glaubte es sey dasselbe durch eine Veränderung dieses Saftes erst entstanden.

Der gallertähnliche Stoff kann aus allen Früchten mittelst Weingeist ausgeschieden werden, der denselben in Gallertform fällt. Man erhält aber z. B. aus frisch ausgepreßten Stachelbeeren nur ein geringes Quantum, wenn man den Weingeist spart; läßt man aber das Gemenge einen oder zwei Tage ruhig stehen, so gerinnt alle darin enthaltene schleimige Substanz zu einer zitternden Gallertmasse, welche nur allmählig ausgedrückt und mit verdünntem Weingeist gewaschen werden darf, um den Gallertstoff ziemlich rein zu liefern.

Getrocknet erscheint er in durchscheinenden häutigen Stücken, welche der Hausenblase sehr ähnlich sind. Wird die also getrocknete Gallerte in die ungefähr hundertfache Menge kaltes Wasser gelegt, so schwillt sie allmählig ausserordentlich auf, und wird zuletzt gänzlich darin aufgelöst; indem sie eine gleichartige, dem Stärkekleister ähnliche Gallerte bildet, ohne jedoch das Jod blau zu färben.

Kochendes Wasser scheint weniger als kaltes Wasser auf das getrocknete Pectin einzuwirken. Es löst sich bis zu einem gewissen Punkte auch in sehr schwachem kochenden Weingeist auf. Ist diese Gallertsubstanz vollkommen gereinigt, so röthet sie das Lackmus nicht. Die klebenden Eigenschaften des arabischen Gummis entbehrt sie fast ganz.

Ein Hauptcharakter dieser Substanz ist, daß sie gänzlich und fast augenblicklich schon durch die kleinste Menge eines fixen Alkalis in Gallertsäure verwandelt wird. Auch das

kohlensaure Kali verwandelt diese Substanz in Gallertsäure; dagegen entbehren das kohlensaure Natron, so wie das konzentrirte Aetzammoniak diese Eigenschaft.

Setzt man Kali oder Natron im Ueberschusse zu einer Pectinauflösung, so wird diese Schleimsubstanz gänzlich sogleich als basisches Alkali-Pectat gefällt.

Das Kalkwasser kann diesen Gallertstoff wenigstens zum Theil in Gallertsäure verwandeln.

Durch die auflöslichen Baryt- und Strontiansalze, durch essigsaures Blei, salpetersaures Kupfer und Quecksilber, schwefelsaures Nickel und endlich durch Chlorkobalt wird das Pectin als eine Gallertmasse gefällt, welche sich in verdünnter Salpetersäure auflöst. Galläpfelaufguß verändert sie dagegen nicht.

Der trocknen Destillation unterworfen liefert sie, ohne zu schmelzen, Brenzöl und ein saures Produkt, in welchem Braconnot kein Ammoniak fand.

Es bleibt als Rückstand viel Kohle, welche beim Verbrennen eine gelbliche Asche liefert, die aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalk, Eisenoxyd und phosphorsaurem Kalk besteht.

Wird das Pectin durch Salpetersäure behandelt, so liefert es Schleimsäure und Oxalsäure, aber kaum Spuren von Bittergelb.

Wird Salzsäure mit einer Auflösung dieser schleimigen Substanz erhitzt, so färbt sich die Flüssigket schön roth und es bildet sich ein flockiger rother Körper, der in Ammoniak unauflöslich ist.

Braconnot fand diese Substanz, die er näher untersuchte und Pectin nannte, in den Pflaumen, Aepfeln, Aprikosen und andern Früchten. Noch ist keine Analyse davon geliefert worden, welche übrigens ein großes Interesse darbieten würde. Man müßte versuchen, ob diese Substanz sich mit Bleioxyd verbinden könnte, denn es wäre möglich, daß dieses Oxyd sich mit dem Körper verbände, ohne daß er wie durch Kali und Natron in Gallertsäure verwandelt würde. Die leichte Verwandlung des Pectins in Gallertsäure läßt vermuthen, daß das Pectin nur eine isomerische Modifikation

Wärme regelmäßig, dadurch wird das Stoßen vermieden und das Kochen findet gleichförmig statt.

Die Dichtigkeit seines Dampfes beträgt 1,120. Durch die Analyse erhielt man für seine Mischung folgende Formel:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder	37,97
8 At. Wasserstoff	50,00		12,40
2 At. Sauerstoff	200,00		49,63
	403, 5		100,00

Die Dichtigkeit des Holzgeistdampfes stimmt mit dieser Formel ganz überein, wie aus folgender Formel zu ersehen ist:

4 Vol. Kohlenstoff	1,6864
8 Vol. Wasserstoff	0.5504
2 Vol. Sauerstoff	2.2052
	4.4420

$$\frac{4.4420}{4} = 1,1105$$

Demnach enthält jedes Volum Holzgeist ein Volum Kohlenstoff, zwei Volume Wasserstoff und ein halbes Volum Sauerstoff. Sieht man den Holzgeist für ein Methylen-Bihydrat an, so würde er ein Volum Wasserdampf und ein Volum Methylen enthalten, welche beide in ein einziges Volum verdichtet sind, oder sonach wäre jenes zusammengesetzt aus:

1 At. Methylen	178,05	44,17
4 At. Wasser	225,00	55,83
	403,05	100,00

Der Holzgeist verhält sich unverändert im Kontakte mit der Luft, wenn er z. B. in einer schlecht verkorkten Flasche sich befindet; bringt man aber den Holzgeistdampf mit Luft und fein zertheiltem Platin oder sogenanntem Platinschwarz zusammen, so entwickelt sich viel Wärme und Ameisensäure wird gebildet, während der Weingeist unter gleichen Umständen, wie bekannt, sich in Essigsäure verwandelt.

Am leichtesten geht dieser Versuch, wenn man eine oben offene Glocke auf einem mit destillirten Wasser gefüllten Teller stellt. Man vertheilt in einige Schälchen 15—20 Grammen Platinschwarz und stellt den Holzgeist in einem gewöhnlichen Kelchglase mit dem Platinschwarz zugleich unter dieselbe Glocke. Der Holzgeistdampf verbreitet sich nun bald unter der Glocke und die Reaction findet in dem Maaße statt, als das Gemenge von Dampf und Luft mit dem Platinschwarz in Be-

in einer Glasröhre über der Weingeistlampe geschmolzen, so erweicht sie und verkohlt sich, indem ein weißer Rauch fortgeht, während zugleich eine fein krystallinische feste Masse sich absetzt. Die sublimirten Produkte schmecken nicht mehr bitter und enthalten kein Ammoniak.

Die Schwefelsäure löst die Caincasäure auf und verkohlt sie sogleich. Die Salzsäure bewirkt ebenfalls eine Auflösung, erstarrt aber sogleich wieder damit zu einer gallertartigen Masse, welche sich im Wasser in weiße durchscheinende Flocken verwandelt, während der bittere Geschmack gänzlich verschwindet. Auf gleiche Weise verhält sich die Salpetersäure, und erzeugt bei sehr lange fortgesetzter Einwirkung eine gelbe bittere Substanz, ohne eine Spur von Sauerkleesäure. Im verdünnten Zustand löst sowohl die Salzsäure als die Salpetersäure kaum eine Spur von Caincasäure auf. Die konzentrirte Essigsäure löst sie schon in der Kälte auf und verwandelt sie unter Mitwirkung der Wärme in eine geschmacklose gelatinöse Masse.

Mit Kali, Ammoniak, Baryt und Kalk bildet die Caincasäure neutrale, im Wasser und Alkohol lösliche Salze. Die starken Säuren fällen daraus die Säure wieder; ihre wäßrigen Auflösungen krystallisiren nicht. Das Kalkwasser bildet in der Auflösung von neutralem caincasaurem Kalk einen reichlichen Niederschlag eines basischen, in kochendem Alkohol löslichen Salzes, woraus es sich aber beim Erkalten wieder in großen, weißen, sehr alkalischen Flocken absetzt.

Nach Liebig ist die Caincasäure zusammengesetzt aus

Kohlenstoff . .	57,38
Wasserstoff .	7,48
Sauerstoff .	35,14
	100,00

Im krystallisirten Zustand enthält sie außerdem noch 9 Prozent Wasser, das sie bei 100° wieder verliert. Die wasserhaltige Säure würde demnach zusammengesetzt seyn aus

15 At. Kohlenstoff .	57,4
12 At. Wasserstoff .	7,5
3,5 At. Sauerstoff .	35,0
	99,9

reagiren beide nur schwierig und langsam auf einander. Man muß die Substanz sehr oft in einem Strom von Chlor destilliren, so daß die Bildung von Salzsäure endlich nicht mehr statt findet.

Durch die Einwirkung des Chlors erhält man zwei ihrer Flüchtigkeit nach sehr verschiedene flüssige Produkte; das minder flüchtige verbindet sich mit Ammoniak und bildet einen krystallisirbaren Körper.

Destillirt man eine Auflösung von Chlorkalk mit Holzgeist, so erhält man gewöhnliches Chloroform. Der Versuch ist ebenso leicht als mit Alkohol oder Aceton. Man löst ein Pfund guten Chlorkalk in Wasser auf, dekantirt dann die Flüssigkeit sorgfältig und giebt sie mit einer Unze Holzgeist in eine Retorte und erhitzt diese. Die Reaction beginnt bald und man erhält in dem Rezipienten eine ölige Flüssigkeit, welche unreines Chloroform ist. Dieses wird von dem darüber stehenden Wasser durch Dekantiren getrennt, und nachdem man es hierauf einige Zeit lang mit konzentrirter Schwefelsäure geschüttelt hat, rektifizirt man es über fein pulverisirten Ätzbaryt.

Die Säuren wirken auf den Holzgeist ganz eigenthümlich ein, wie im Folgenden ausführlich gezeigt werden wird. Die oxydirenden Säuren, wie z. B. die Salpetersäure, wirken auf den Holzgeist, im Vergleich zu der Reaction, welche sie auf den Weingeist üben, nur sehr schwach ein. Man kann ein Gemenge von gewöhnlicher Salpetersäure und Holzgeist miteinander destilliren, ohne daß beide auf einander einwirkten, außer gegen Ende der Destillation.

Die reine Salpetersäure hat dagegen in der Wärme eine sehr lebhafte Wirkung auf diesen Körper. Es bildet sich eine Menge salpetrigsaurer Dämpfe und viel Ameisensäure.

Der Holzgeist löst Kali und Natron auf. Diese Auflösungen verhalten sich wie diejenigen, welche der Alkohol liefert; sie färben sich an der Luft.

Der Baryt übt eine ganz besondere Wirkung. Höchst konzentrirter Holzgeist erhitzt sich immer stark, wenn man ihn mit dieser Basis in Berührung bringt; er löst sie auf und bleibt

strychnossaure Magnesia wird in viel kochendem Wasser aufgelöst, schnell filtrirt und die Auflösung mit essigsaurem [illegible] versetzt; das gefällte strychnossaure Blei wird durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die durch dieses Verfahren erhaltene Auflösung der Strychnossäure liefert beim Abdampfen einen bräunlichen Syrup, aus welchem die Säure sich in harten krystallinischen Körnern absetzt. Sie schmeckt sehr zusammenziehend und sauer und löst sich in Wasser und Alkohol auf.

Strychnossaure Salze oder Strychnate [illegible]. Das strychnossaure Kali und Natron sind im Wasser und Alkohol sehr löslich. Auch das Barytstrychnat löst sich leicht im Wasser auf und setzt sich daraus wieder in Gestalt schwammähnlicher Auswüchse ab, wenn man die Auflösung abdampft.

Die Eisen-, Quecksilber- und Silbersalze erleiden durch neutrales strychnossaures Ammoniak keine Veränderung. Dieses Salz aber färbt die Kupfersalzlösungen und nach einiger Zeit bildet sich daraus ein hellgrüner im Wasser wenig löslicher Niederschlag, welchen Pelletier und Caventou als ein charakteristisches Zeichen von der Gegenwart der Strychnossäure ansehen.

Pilzsäure.

Synon. Lat. Acidum fungicum. Franz. Acide fungique.

Braconnot, Ann. de Chim. et Ph. LXXIX, 265 u. LXXXVII, 237.

3143. Braconnot fand diese Säure, welche einige Aehnlichkeit mit der Milchsäure hat, in vielen Pilzen und gewöhnlich mit Kali verbunden.

Kocht man den Saft aus dem Schwamm des Nußbaums, filtrirt und dampft ihn ab und behandelt den Rückstand mit Weingeist, so hinterläßt dieser pilzsaures Kali. Man löst es im Wasser auf und erzeugt durch doppelte Wahlverwandtschaft pilzsaures Blei. Letzteres Salz wird durch Schwefelsäure zersetzt, welche mit der zehnfachen Menge Wassers

verdünnt worden. Hierauf sättigt man die Pilzsäure durch Ammoniak und reinigt dann das erhaltene Salz durch wiederholtes Umkrystallisiren. Man verwandelt es nun aufs Neue in pilzsaures Blei und scheidet daraus wiederum die Säure, entweder mittelst verdünnter Schwefelsäure oder durch Schwefelwasserstoffgas ab.

Die Pilzsäure schmeckt sehr scharf, krystallisirt nicht und ist zerfließlich.

Pilzsaure Salze oder Fungate (fungates). Das pilzsaure Kali und Natron sind im Wasser sehr löslich, aber im Alkohol unlöslich und krystallisiren nicht. Das Ammoniaksalz dagegen krystallisirt leicht, wenn es einen Säureüberschuß enthält, und zwar in 6seitigen Säulen, welche in der doppelten Gewichtsmenge Wassers von 18° auflöslich sind. Der pilzsaure Baryt, Kalk und das Magnesiafungat krystallisiren. Das Barytsalz erfordert die fünfzehnfache und das Kalksalz die achtzigfache Wassermenge zur Auflösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das Thonerde- und Mangan-Fungat trocknen zu gummiähnlichen Massen ein. Das pilzsaure Zink krystallisirt in vierseitigen Säulen. Das Blei- und Silber-Fungat ist im Wasser unlöslich, löst sich aber in einem Säureüberschuß leicht auf.

Equisetsäure. (Acide equisétique.)

Braconnot, Ann. de Ch. et Ph. XXXIX, 10.

3144. Braconnot fand die Equisetsäure mit Magnesia verbunden nebst sehr geringen Mengen von Kali und Kalk in den gewöhnlichen Schachtelhalmen (Equisetum fluviatile). Wahrscheinlich existirt sie auch in andern Schachtelhalmarten.

Der ausgepreßte Saft der grünen Schachtelhalme wird zur Syrupsdicke abgedampft und die während der Operation sich absetzenden Salze werden herausgenommen. Der erhaltene Syrup wird mit kochendem Alkohol behandelt, und der Rückstand im Wasser aufgelöst; zu der Auflösung giebt man so lange essigsauren Baryt, bis sich kein phosphorsaurer Baryt mehr niederschlägt. Man sondert nun die Flüssigkeit vom Niederschlage und gießt essigsaures Blei hinzu, wodurch sich unlösliches equisetsaures Blei bildet, welches

entweder durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt wird. Die saure Flüssigkeit, die man nun bis zur Syrupdicke abraucht, liefert beim Erkalten Krystalle von Equisetsäure. Die kleine Menge des damit gemengten phosphorsauren Baryts und Kalks wird daraus abgeschieden, indem man sie in Alkohol auflöst. Um endlich den Färbestoff wegzuschaffen, gießt man zu der wäßrigen Auflösung der Säure etwas salpetersaures Blei, welches jenen fällt. Die Flüssigkeit wird hierauf filtrirt und essigsaures Blei zugesetzt, um wieder reines equisetsaures Blei zu erzeugen. Man darf jetzt nur aus dem sich niederschlagenden equisetsauren Blei die Säure ausscheiden.

Die Equisetsäure krystallisirt in strahlenförmig aneinander gruppirten Nadeln, welche luftbeständig sind. Sie schmeckt sauer, jedoch minder stark als die Weinsteinsäure. Im Wasser und Weingeist löst sie sich minder leicht auf als diese. Wird die wäßrige Auflösung durch Abdampfen etwas konzentrirt, so giebt sie krystallinische Krusten, welche sich, sobald man sie zerbricht, immer wieder erneuern. In der Hitze schmilzt sie anfangs und zersetzt sich dann, wobei ein Aufblähen statt findet; es bildet sich eine saure nicht krystallisirbare Flüssigkeit nebst etwas brenzlichem Oel.

Equisetsaure Salze oder Equisetate (Equisetates). Das equisetsaure Kali und Natron sind zerfließlich und krystallisiren nicht; dagegen ist das Ammoniakequisetat krystallisirbar. Der equisetsaure Baryt ist leicht löslich und wenn die Auflösung abgedampft wird, hinterläßt er einen weißen emailähnlichen Rückstand. Die Equisetate vom Kalk, Magnesia und Zink sind im Wasser sehr löslich und geben beim Abdampfen gummiartige Massen, welche an der Luft unveränderlich sind. Alle hier aufgeführten equisetsauren Salze sind im Alkohol unauflöslich. Die Equisetsäure fällt die Eisenoxydulsalze nicht, giebt aber mit Eisenoxydsalzen Niederschläge. Equisetsaures Blei und Quecksilberoxydul sind im Wasser und in der Essigsäure unlöslich, lösen sich aber in Salpetersäure auf. Das essigsaure Blei und das salpetersaure Quecksilberoxydul bilden mit der wäßrigen Auflösung der Säure weiße käsige Niederschläge, welche sich in einem Uebeschusse von

Salpetersäure auflösen. Ist die Equisetsäure rein, so trübt sie weder salpetersaures Blei noch Silber, während diese Salze aber durch equisetsaures Kali gefällt werden. Auf gleiche Weise verhält sich Zinnchlorür. Das Kupferequisetat ist fast unlöslich; man erhält es leicht durch doppelte Wahlverwandtschaft. Wird es aus verdünnten Auflösungen gefällt, so ist der erhaltene Niederschlag krystallinisch körnig und sehr schön glänzend bläulich grün.

Unter allen Säuren, welche ich, weil sie noch nicht hinreichend genau gekannt sind, ohne bestimmte Ordnung in diesem Kapitel hier aufführe, ist gewiß die Equisetsäure einer ganz besondern Aufmerksamkeit werth. Sie steht der Weinsteinsäure oder Chinasäure so nahe, daß eine Analyse derselben, die ihre Natur näher bestimmte, gewiß zu interessanten Resultaten führen würde.

Grünsäure. (Acide verdeux und verdique.)

Runge, Resultate chemischer Untersuchungen der Cynareen, Eupatorinen, Radiaten rc. Breslau 1828.

3145. Runge fand in vielen Pflanzenfamilien eine Säure, welche er Grünsäure nennt, wegen der Eigenschaft, sich an der Luft grün zu färben, indem sie eine andere mehr sauerstoffhaltige Säure bildet. Berzelius schlug vor, die erste dieser Säuren grünliche Säure (Acide verdeux) zu nennen, und dagegen den Namen Grünsäure derjenigen zu geben, welche durch Absorption von Sauerstoff aus der ersteren Säure sich bildet.

Die grünliche Säure findet sich in den Cinarocephalen, Eupatorinen, Cichoreen, Valerianeen, Caprifolien und in mehreren Umbelliferen und Plantagineen. Man nimmt hierzu die Wurzel der Scabiosa succisa, die man pulverisirt, nachdem sie zuvor von den Fasern befreit und getrocknet worden, und zieht sie mit Alkohol aus. Die Flüssigkeit wird konzentrirt und Schwefeläther dazu gegeben. Die hierdurch gefällten Flocken werden im Wasser wieder aufgelöst und zu dieser Auflösung essigsaures Blei gegeben, welches einen Niederschlag liefert, der durch Schwefelwasserstoff behandelt wird. Die grünliche Säure wird nun frei und bleibt im Wasser

1 Vol. Methylen	0,4904
1 Vol. Salzsaures Gas	1,2474
	1,7378

Die Zusammensetzung dieses Körpers kann also auf folgende Weise festgestellt werden:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder	24,17
6 At. Wasserstoff	37,50		5,92
2 At. Chlor	442,65		69,91
	633,20		100,00
1 At. Methylen	178,05	oder	28,12
1 At. Salzsäure	455,15		71,88
	633,20		100,0

Wird das salzsaure Methylen der Rothglühhitze ausgesetzt, so zersetzt es sich vollkommen. Der Versuch wird also gemacht, daß man das Gas zuerst, um es zu waschen, durch eine Woulf'sche Flasche leitet, und dann durch eine Röhre mit Chlorcalcium strömen läßt, um es zu trocknen; zuletzt wird es dann durch eine glühende Porzellanröhre getrieben, in der es sich zersetzt. So lange die Röhre nicht roth glüht, findet keine Zersetzung statt; sobald aber die Hitze bis zur Kirschrothglut steigt, zersetzt sich das salzsaure Methylen in Salzsäure und ein kohlenhaltiges Gas. Die Porzellanröhre bedeckt sich mit einer dünnen Kohlenschicht.

Es würde ganz vergeblich seyn, das quantitative Verhältniß zwischen Salzsäure und dem kohlenhaltigen Gas zu suchen, denn man weiß, daß in einem mit Korkpfröpfen versehenen Apparat die Salzsäure in verschiedenem Verhältniß absorbirt wird, und zwar in so bedeutender Menge, daß das quantitative Verhältniß dadurch gänzlich verändert wird.

Wenn das Gas von Salzsäure durch Schütteln mit Wasser gereinigt worden, so bleibt zuweilen noch etwas salzsaures Methylen zurück, welches man mit noch mehr Wasser wegschaffen kann. Man muß das Gas daher so lange waschen, bis es beim Verbrennen keine Salzsäure mehr liefert.

Das also gereinigte Kohlenwasserstoffgas brennt mit weißer Flamme und giebt bei der Detonation ungefähr ein dem seinigen gleiches Volum Kohlensäure, wozu fast $1\frac{1}{2}$ Volume Sauerstoff erforderlich sind. Das Chlor wirkt im Schat-

Kapitel VII.

Methylen und dessen Verbindungen.

3146. Die Körper, welche wir nun studiren wollen, besitzen viele Eigenschaften, welche sie dem Ammoniak nahe stellen; sie unterscheiden sich wesentlich von den oben betrachteten Säuren, denn sie spielen die Rolle sehr kräftiger Basen. Ihre einfachere Mischung, es sind nämlich Kohlenwasserstoffe, würde uns berechtigt haben, sie in diesem Buche an die Spitze der organischen Verbindungen zu stellen; in gewisser Beziehung würden sie auch dort eine geeignetere Stelle gefunden haben, denn die nähere Betrachtung derselben giebt viel Aufschluß über die Zusammensetzung der Säure selbst.

Wir werden zeigen, daß diese Kohlenwasserstoffe saure Salze bilden, welche alle bekannten Eigenschaften der organischen Säuren besitzen. In Folge dieses Vergleichs habe ich schon 1828 in meinen Vorlesungen am Collége de France die Ansicht auszusprechen gewagt, daß die organischen Säuren als saure Salze betrachtet werden könnten, welche Kohlenwasserstoffe von verschiedener Mischung zur Basis haben. Durch die neuern Versuche Mitscherlichs, von denen weiter unten die Rede seyn wird, wurde auch dargethan, daß die Benzoesäure wirklich als ein Bicarbonat des Doppeltkohlenwasserstoffs (494) betrachtet werden kann. Ohne nun gerade diese Meinung zu schnell anzunehmen, erlaube ich mir doch zu bemerken, daß sie wenigstens als Beweis dient, daß ein berühmter Chemiker keinen Grund dazu hatte, diese Ansicht, die ich immer noch zu vertheidigen mir getraue, als ungereimt zu erklären. (Berzelius Traité de Chimie V, 18.)

Nach der Ansicht von Berzelius ist eine organische Säure ein Körper, von dessen Natur man sich schon einen richtigen Begriff machen kann, wenn man bloß die bisher aufgezählten Eigenschaften derselben berücksichtigt. Ich bin jedoch anderer Meinung, denn wenn man auch fortfährt die

4 At. Kohlenstoff .	153,05	oder	8,65
6 At. Wasserstoff	37,50		2,12
2 At. Jod . .	1579,50		89,23
	1770,05		100,00
1 At. Methylen .	178,05	oder	10,06
1 At. Jodwasserstoffsäure	1592,05		89,94
	1770,05		100,00

Methylensalze gebildet durch die Sauerstoffsäuren.

3152. Läßt man die Sauerstoffsäuren auf den Holzgeist einwirken, so werden zweierlei Produkte erzeugt. Die erstern sind wahre Neutralsalze und entsprechen den aus Alkohol gebildeten zusammengesetzten Aetherarten. Die andern entsprechen als wirkliche Säuren der Schwefelweinsäure oder der Phosphorweinsäure.

Die ersten sind vollkommen neutral und können leichter bereitet werden als die entsprechenden Produkte aus Alkohol. Sie enthalten ein Atom Methylen, ein Atom Säure und zwei Atome Wasser. Sie sind flüchtiger und beständiger als die ähnlichen Alkoholprodukte.

Um die Theorie dieser Verbindungen fest zu stellen, darf man nur eine einzige ganz speziell untersuchen, und zu dem Entzweck haben wir hier vorzugsweise eine ganz neue gewählt, nämlich das neutrale schwefelsaure Methylen, welches kein Analogon in der Reihe des Alkohols hat, wenigstens in dem reinen Zustand, in welchem es dargestellt worden.

3553. Schwefelsaures Methylen. Am einfachsten erhält man diese Verbindung, wenn ein Theil Holzgeist mit 8 bis 10 Theilen konzentrirter Schwefelsäure destillirt wird. Sobald das Kochen beginnt, geht in der Vorlage eine ölige Flüssigkeit über, welche mit einer methylenartigen Substanz gemengt ist. Die ölige Flüssigkeit geht bald in großer Menge über und wenn die Destillation beendigt ist, so hat man wenigstens so viel Flüssigkeit als Holzgeist angewendet worden; das saure Gemenge muß nur langsam destillirt werden, und dabei immer kochen. Beobachtet man diese Vorsichtsmaaßregel, so darf man ohne Bedenken bis zur Beendigung der

Die Lücken, welche noch zwischen diesen verschiedenen Formeln bleiben, so wie die vielen Isomerien, welche sie darbieten, sind ein Beweis, daß die Zahl der Kohlenwasserstoffe sich noch sehr vermehren wird, und daß sie eigentlich diejenigen Verbindungen sind, welche die Grundlage der ganzen organischen Chemie bilden werden.

Derjenige Kohlenwasserstoff, welchen wir hier zuerst betrachten wollen, verdient diese Stelle sowohl hinsichtlich seiner einfachen Zusammensetzung, als auch wegen der netten Erscheinungen die er darbietet.

Methylen. (Méthylène.)

Philipp Taylor, Philosophical Journal 1812. Colin, Ann. de Ch. et Ph. XII, 206. Döbereiner, Schweigg. Journ. XXXII. 487. Macaire und Marcet Sohn Bibl. univers. XXIV, 126 u. Schw. J. IL, 548. Liebig, Ann. d. Pharm. V, 25. Dumas und Peligot, Erdmann und Schw. Seidel Journ. f. p. Ch. III, 369.

3147. Die zahlreichen und merkwürdigen Produkte, die sich bei der Destillation des Holzes bilden, wurden in der letzten Zeit durch mehrere Chemiker untersucht. Unter diesen Produkten existirt eines, welches man unter den verschiedenen Namen brenzlicher Holzäther, brenzlicher Holzgeist, Holzessiggeist aufführte. Dumas und Peligot, deren Arbeit wir hier benützen, fanden, daß dieser Körper alle Eigenschaften eines wahren Alkohols besitzt, der mit dem gewöhnlichen Alkohol isomorph ist.

Der Holzgeist ist in dem wäßrigen Theil der Destillationsprodukte des Holzes enthalten. Nachdem dieser abgegossen worden, um den nicht aufgelösten Theer abzusondern, wird er in den Fabriken destillirt, um wenigstens einen Theil des darin aufgelösten Theers abzuscheiden. In der zuerst übergegangenen Flüssigkeit ist der Holzgeist enthalten. Man sammelt daher die ersten zehen Liter, welche jedes zur Destillation verwendete Hektoliter liefert, und unterwirft dieses rohe Produkt wiederholten Rektificationen, gerade wie bei der Konzentration des Branntweins. Um die Arbeit abzukürzen, kann man, nachdem die erste Rectifikation gemacht wor-

Säuren wie bisher zu betrachten und man durch ein solches Studium derselben die verschiedenen Eigenschaften dieser Körper genau kennen lernt, so muß man doch auch zugeben, daß diese Betrachtungsweise uns die wahre Natur derselben nicht enthüllt. Wenn ich eine Meinung hierüber aufstelle, so beabsichtige ich hierdurch, entweder weitere Untersuchungen zu veranlassen, oder auf irgend eine zufällig sich darbietende Reaction aufmerksam zu machen, welche früher oder später vielleicht noch die Frage lösen wird.

Die Kohlenwasserstoffe bilden saure Salze, deren Zahl wahrscheinlich in der Folge noch sehr beträchtlich sich vermehren wird, und die nothwendigerweise in unmittelbarer Verbindung mit den eigentlichen organischen Säuren betrachtet werden müssen. Man hätte bisher schon diese Körper zusammen stellen können, ich wollte aber dem angenommenen Klassifikationssystem treu bleiben, welches darin besteht, um ein Radikal alle diejenigen Verbindungen zu gruppiren, welche es bilden kann. Es werden demnach diese sauren Salze hier bei den ihnen entsprechenden neutralen Salze betrachtet werden.

Es ist hier noch zu erinnern, daß diese Substanzen in solcher Beziehung schon im dritten Kapitel dieses Bandes betrachtet worden sind, weshalb ich nicht mehr darauf zurückkomme. Ich werde hier diese Körper als solche beschreiben, für die ich sie ansehe, nämlich als Kohlenwasserstoffe, die fähig sind innige Verbindungen mit den Säuren einzugehen, und die sonach die Rolle der Mineralbasen und besonders die Rolle des Ammoniaks spielen.

Diese Kohlenwasserstoffe sind, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung merkwürdig:

C^4 H^4 Methylen
C^8 H^8 Doppelt-Kohlenwasserstoff
C^{16} H^{16} Kohlenwasserstoff.
C^{20} H^{16} Zitren. Zitronenöl.
C^{40} H^{32} Thereben. Terpenthinöl.
C^{40} H^{16} Naphtalen oder Naphtalin.
C^{60} H^{24} Paranaphtalen.
C^{24} H^{12} Benzen oder Benzin.

Die Lücken, welche noch zwischen diesen verschiedenen Formeln bleiben, so wie die vielen Isomerien, welche sie darbieten, sind ein Beweis, daß die Zahl der Kohlenwasserstoffe sich noch sehr vermehren wird, und daß sie eigentlich diejenigen Verbindungen sind, welche die Grundlage der ganzen organischen Chemie bilden werden.

Derjenige Kohlenwasserstoff, welchen wir hier zuerst betrachten wollen, verdient diese Stelle sowohl hinsichtlich seiner einfachen Zusammensetzung, als auch wegen der netten Erscheinungen die er darbietet.

Methylen. (Méthylène.)

Philipp Taylor, Philosophical Journal 1812. Colin, Ann. de Ch. et Ph. XII, 206. Döbereiner, Schweigg. Journ. XXXII. 487. Macaire und Marcet Sohn Bibl. univers. XXIV, 126 u. Schw. J. IL, 548. Liebig, Ann. d. Pharm. V, 25. Dumas und Peligot, Erdmann und Schw. Seidel Journ. f. p. Ch. III, 369.

3147. Die zahlreichen und merkwürdigen Produkte, die sich bei der Destillation des Holzes bilden, wurden in der letzten Zeit durch mehrere Chemiker untersucht. Unter diesen Produkten existirt eines, welches man unter den verschiedenen Namen brenzlicher Holzäther, brenzlicher Holzgeist, Holzessiggeist aufführte. Dumas und Peligot, deren Arbeit wir hier benützen, fanden, daß dieser Körper alle Eigenschaften eines wahren Alkohols besitzt, der mit dem gewöhnlichen Alkohol isomorph ist.

Der Holzgeist ist in dem wäßrigen Theil der Destillationsprodukte des Holzes enthalten. Nachdem dieser abgegossen worden, um den nicht aufgelösten Theer abzusondern, wird er in den Fabriken destillirt, um wenigstens einen Theil des darin aufgelösten Theers abzuscheiden. In der zuerst übergegangenen Flüssigkeit ist der Holzgeist enthalten. Man sammelt daher die ersten zehen Liter, welche jedes zur Destillation verwendete Hektoliter liefert, und unterwirft dieses rohe Produkt wiederholten Rektifikationen, gerade wie bei der Konzentration des Branntweins. Um die Arbeit abzukürzen, kann man, nachdem die erste Rectifikation gemacht wor-

den, gebrannten Kalk in das Destillirgefäß bringen, der das Wasser zurückhält, ohne den Holzgeist zu verändern.

Das rohe Produkt, so wie man es in den Holzessigfabriken erhält, wenn ganz auf die gewöhnliche Weise gearbeitet wird, enthält flüchtiges Oel, essigsaures Ammoniak und eine an der Luft sehr leicht sich braun färbende Substanz. Alle diese Stoffe verschwinden wenn die Flüssigkeit gehörig über Kalk rektifizirt wird. Man erstaunt bei der ersten Destillation über die große Menge Ammoniak, welche sich beim Hinzugeben des Kalkes entbindet.

Der Holzgeist ist rein, wenn er sich an der Luft nicht mehr färbt, mit Wasser sich, ohne trüb zu werden, in allen Verhältnissen mischt, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schwarzen Niederschlag bildet und auf die farbigen Reactionspapiere durchaus nicht mehr reagirt. Besitzt er diese Eigenschaften, so kann er nur noch Wasser enthalten, welches ihm durch Kalk entzogen werden kann.

Da der Siedepunkt des Holzgeistes sehr niedrig ist, so lassen sich alle Rektifikationen leicht im Marienbad vornehmen, und es ist aus diesem Grunde leicht begreiflich, daß man mittelst einfacher Destillationen fast alle Substanzen abscheiden kann, welche den Holzgeist begleiten; er hält blos noch etwas Wasser zurück, welches nur durch gebrannten Kalk weggeschafft werden kann.

Zur Vervollständigung dieser allgemeinen Bemerkungen wollen wir noch die spezielle Behandlung eines Quantums Säure anführen, wie solche in der Holzessigfabrik zu Choisy-le-Roi vorgenommen worden. Es wurden nämlich über freiem Feuer 4 Hektoliter gehörig dekantirte Säure destillirt, und davon ungefähr 30 Liter der zuerst kondensirten Produkte aufgefangen. Diese Flüssigkeit war sehr sauer und zeigte Null auf dem Aräometer. Sie war gelblich, etwas trüb und hatte kein freies Oel.

Als sie mit gelöschtem Kalk gemengt wurde, entband sich viel Ammoniak. Sie wurde hierauf im Marienbad destillirt und die erhaltene Flüssigkeit unmittelbar wieder im Wasserbad über neuen Kalk abgezogen. Das Produkt dieser zweiten Rektifikation kochte bei 90° C. und brannte wie schwa-

cher Alkohol. Nach einigen Tagen hatte diese Flüssigkeit ein rothbraunes Pulver abgesetzt, welches man entfernte.

Da dieses Liquidum noch viel freies Ammoniak enthielt, so wurde sie mit Schwefelsäure gesättigt, und setzte nun sogleich Theer ab, der sie trübte. Das Ganze wurde nun aufs Neue im Marienbad destillirt, wobei man das Produkt ungefähr in zwei Hälften theilte, von denen die erste bei 70° und die zweite bei 80° kochte; beide wurden durch Wasser getrübt.

Zwei Rektifikationen mit einem Gewichte Aetzkalkpulver, welches dem der Flüssigkeit gleich kam, lieferten nun den reinen Holzgeist. Aus diesem Versuche kann man nun schließen, daß die wäßrigen Destillationsprodukte des Holzes fast ein Prozent Holzgeist enthalten, denn bei einem Versuch, bei welchem starker Verlust statt fand, wurde ungefähr $\frac{1}{150}$ davon erhalten.

Dieses Verhältniß wird sich noch am genausten durch ähnliche Proben ausmitteln lassen, wie diejenigen sind, deren man sich zur Prüfung des Alkoholgehaltes der Weine bedient; allein man weiß, daß die Resultate variiren nach den verschiedenen Umständen, unter welchen die Destillation vorgenommen wird.

Offenbar wird hierzu der Apparat von Cellier-Blumenthal zur Rektifikation dieses Geistes am vortheilhaftesten anzuwenden seyn, indem er die verschiedenen oben beschriebenen Behandlungen wahrscheinlich entbehrlich machen wird.

In Ermanglung eines solchen Apparats kann man sich jedoch mit einer gewöhnlichen Destillirblase ein reines Produkt verschaffen, wenn man das angegebene Verfahren befolgt, oder wenigstens doch auf ähnliche Weise operirt. Die Folge wird lehren, ob der Holzgeist in Frankreich als ein Handelsprodukt betrachtet zu werden verdient, und ob es sich verlohnt, zur Rektifikation desselben sich so einzurichten, wie man dieß behufs der Weindestillation thut.

Die Entdeckung des Holzgeistes verdanken wir Philipp Taylor. Er fand ihn 1812, machte aber seine Betrachtungen hierüber erst im Jahre 1822 gelegentlich in einem Briefe an die Redaktion des Philosophical Journal bekannt.

Das oxalsaure Methylen löst sich im kalten Wasser auf und zersetzt sich bald in der Auflösung, besonders bei Erwärmung, indem sich wieder Oxalsäure und Holzgeist bildet. Selbst die ganz frisch bereitete und völlig neutrale Auflösung dieses Körpers fällt das Kalkwasser auf der Stelle. Es löst sich im Alkohol und im Holzgeist auf und zwar in der Wärme besser als in der Kälte. Die hydratischen Alkalien zersetzen es sehr schnell und bilden oxalsaure Salze und Holzgeist. Die wasserfreien Basen, wenigstens das Bleioxyd verändern es gar nicht.

Das wasserfreie Ammoniak verwandelt es in ein neues Produkt, welches weiter unten beschrieben werden wird. Das liquide Ammoniak verhält sich zu ihm wie zu dem Oxaläther und verwandelt es in Oxamid und zwar nach folgender Reaction.

$C^4 O^3, H^4 C^4, H^2 O + Az^2 H^6 = C^4 O^2, Az^2 H^4 + C^4 H^4, H^4 O^2$, welches beweist, daß alles Methylen des Oxalates wieder Holzgeist geworden ist.

Das Resultat der Analysen giebt für die Zusammensetzung des oxalsauren Methylens

8 At. Kohlenstoff	306,10	oder 41,18	100
6 At. Wasserstoff	37,50	5,04	
4 At. Sauerstoff	400,00	53,78	
	743,60		
1 At. Methylen	178,05	oder 23,95	100
1 At. Sauerkleesäure	453,05	60,92	
2 At. Wasser	112,50	15,13	
	743,60		

3156. Ameisensaures Methylen (Formiate de Méthylène.) Destillirt man ganz wasserfreies ameisensaures Natron und neutrales schwefelsaures Methylen miteinander, so erhält man ameisensaures Methylen und als Rückstand schwefelsaures Natron. Das ameisensaure Methylen ist liquid, leichtflüssig, leichter und viel flüchtiger als Wasser. Es hat einen ätherähnlichen Geruch, brennt wie Essigäther und besteht aus

8 At. Kohlenstoff	306,0	40,5
8 At. Wasserstoff	50,0	6,6
4 At. Sauerstoff	400,0	52,9
	756,0	100,0

Wärme regelmäßig, dadurch wird das Stoßen vermieden und das Kochen findet gleichförmig statt.

Die Dichtigkeit seines Dampfes beträgt 1,120. Durch die Analyse erhielt man für seine Mischung folgende Formel:

4 At. Kohlenstoff	153,05	oder 37,97
8 At. Wasserstoff	50,00	12,40
2 At. Sauerstoff	200,00	49,63
	403,5	100,00

Die Dichtigkeit des Holzgeistdampfes stimmt mit dieser Formel ganz überein, wie aus folgender Formel zu ersehen ist:

4 Vol. Kohlenstoff	1,6864
8 Vol. Wasserstoff	0,5504
2 Vol. Sauerstoff	2,2052
	4,4420

$$\frac{4.4420}{4} = 1{,}1105$$

Demnach enthält jedes Volum Holzgeist ein Volum Kohlenstoff, zwei Volume Wasserstoff und ein halbes Volum Sauerstoff. Sieht man den Holzgeist für ein Methylen-Bihydrat an, so würde er ein Volum Wasserdampf und ein Volum Methylen enthalten, welche beide in ein einziges Volum verdichtet sind, oder sonach wäre jenes zusammengesetzt aus:

1 At. Methylen	178,05	44,17
4 At. Wasser	225,00	55,83
	403,05	100,00

Der Holzgeist verhält sich unverändert im Kontakte mit der Luft, wenn er z. B. in einer schlecht verkorkten Flasche sich befindet; bringt man aber den Holzgeistdampf mit Luft und fein zertheiltem Platin oder sogenanntem Platinschwarz zusammen, so entwickelt sich viel Wärme und Ameisensäure wird gebildet, während der Weingeist unter gleichen Umständen, wie bekannt, sich in Essigsäure verwandelt.

Am leichtesten geht dieser Versuch, wenn man eine oben offene Glocke auf einem mit destillirten Wasser gefüllten Teller stellt. Man vertheilt in einige Schälchen 15—20 Grammen Platinschwarz und stellt den Holzgeist in einem gewöhnlichen Kelchglase mit dem Platinschwarz zugleich unter dieselbe Glocke. Der Holzgeistdampf verbreitet sich nun bald unter der Glocke und die Reaction findet in dem Maaße statt, als das Gemenge von Dampf und Luft mit dem Platinschwarz in Be-

bei 58° C. unter einem Luftdruck von 0,762 Meter, und wiegt bei 22° Temperatur ungefähr 0,919. Die Dichtigkeit des Dampfes ist nach Versuchen 2,562 und nach der Rechnung 2,5738.

3157. **Benzoesaures Methylen.** (Benzoate de méthylène.) Man erhält es, indem man 2 Th. Benzoesäure, 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Holzgeist zusammen der Destillation unterwirft und das Destillationsprodukt durch Wasser präzipitirt. Destillirt man den Rückstand von der ersten Operation wiederholt zwei bis drei Mal mit neuen Mengen von Holzgeist, so erhält man neue Portionen von benzoesaurem Methylen. Das mittelst Fällung durch Wasser erhaltene rohe Produkt wird zwei bis drei Mal gewaschen, mit Chorcalcium geschüttelt, dann dekantirt und über trocknes Massikot destillirt. Endlich läßt man es so lange kochen, bis sich sein Siedepunkt auf 198° fixirt hat.

Die Analyse giebt die folgende Formel:

32 At. Kohlenstoff	1224,35	oder	71,00
16 At. Wasserstoff	100,00		5,80
4 At. Sauerstoff	400,00		23,20
	1724,35		100,0
1 At. Methylen	178,05		10,33
1 At. Benzoesäure	1433,80		83,15
2 At. Wasser	112,50		6,52
	1724,35		100,0

Dieses Benzoat läßt sich auch darstellen, wenn man hyppursauren Kalk mit Schwefelsäure und Holzgeist destillirt. Endlich erhält man dasselbe auch durch einfache Destillation eines Gemenges von wasserfreiem benzoesaurem Natron und neutralem schwefelsaurem Methylen.

Das benzoesaure Methylen ist ölig, farblos und riecht angenehm balsamisch, ähnlich dem Bittermandelöl. Es ist schwerer als Wasser und kocht bei 198,5°, wenn der Barometerstand 0,761 Meter ist.

Im Wasser ist es nicht löslich, löst sich aber sehr leicht in Holzgeist und in alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten auf.

Säure leicht entdeckt. Um diese beiden Körper wegzuschaffen, muß man das Gas 24 Stunden lang mit Aetzkalistückchen in Berührung lassen. Zuletzt bleibt dann noch ein nicht saures Gas als Rückstand, das sich gänzlich im Wasser auflöst, einen ätherähnlichen Geruch besitzt und fast wie Alkohol brennt. Dieses Gas, welches man Methylenhydrat genannt hat, verhält sich zu dem Holzgeist gerade wie der Schwefeläther zum Alkohol; es hat nämlich das Methylenbihydrat die Hälfte seines Wassers verloren, um das gasförmige Hydrat zu bilden, gerade wie der Alkohol die Hälfte seines Wassers verloren hat, um den gewöhnlichen Aether zu bilden.

Nach dem Resultat der eudiometrischen Analysen, welche beweisen, daß dieses Gas das 3fache seines Volums Sauerstoff erfordert, und sein doppeltes Volum Kohlensäure liefert, könnte man verleitet werden, es für Doppeltkohlenwasserstoff zu halten. Berücksichtigt man aber sein spezifisches Gewicht, welches 1,61 ist, so muß man annehmen, daß das Methylenhydrat wirklich besteht aus

2 Vol. Kohlenstoffdampf	0,8432
2 Vol. Wasserstoff	0,1376
1 Vol. Wasserdampf	0,6200
	1,6008

Dieser bietet ein höchst sonderbares Beispiel von Isomerie dar, denn er ist genau wie der Alkohol zusammengesetzt und besitzt auch genau dessen Dichtigkeit. Es ist also in beiden Körpern die stöchiometrische Zahl und die Verdichtung der Atome ganz gleich, folglich kann aber dann die Anordnung der Atome nicht dieselbe seyn, weil ihre Eigenschaften so sehr verschieden sind.

Die hier aufgestellte Theorie erklärt diesen Unterschied vollkommen. Beide Körper enthalten ein Volum Wasserdampf, aber der Wasserstoff und Kohlenstoff, welche ein einziges Volum Doppeltkohlenwasserstoff im gewöhnlichen Alkohol bilden, repräsentiren zwei Volum eines andern Kohlenwasserstoffs in dem neuen Gas, nämlich zwei Volume Methylen.

Der Alkohol und das Methylenhydrat bieten sonach den Physikern eine sehr gute Gelegenheit dar, zwei gleich zusam-

Schwefelmethylensäure. (Acide sulfométhylique.)

3150. Doppelschwefelsaures Methylen. (Bisulfate de méthylène) oder Schwefelmethylensäure (Acide sulfométhylique). Unter den Methylenverbindungen giebt es auch saure, welche der Schwefelweinsäure und Phosphorweinsäure entsprechen.

Mischt man konzentrirte Schwefelsäure und Holzgeist, so wird viel Wärme entbunden und es bildet sich eine bedeutende Menge von doppeltschwefelsaurem Methylen. Zuweilen erhält man dieses auch krystallisirt durch freiwilliges Verdunsten des Gemenges; schwierig aber ist es, diese Krystallisation nach Belieben zu bewirken.

Dagegen ist es sehr leicht, sich das doppeltschwefelsaure Methylen mittelst des schwefelsauren Doppelsalzes von Methylen und Baryt darzustellen. Nachdem dieses Salz im Wasser aufgelöst worden, giebt man nach und nach so viel Schwefelsäure hinzu, um genau den Baryt zu fällen; hierauf filtrirt man und dunstet die Flüssigkeit unter der Luftpumpe ab. Sobald diese Syrupdicke erlangt hat, so krystallisirt das doppeltschwefelsaure Methylen in weißen Nadeln.

Dieser Körper verändert sich leicht; im luftleeren Raum wird er schnell zerstört, indem sich schweflichte Säure bildet. Er ist sehr sauer, löst sich leicht im Wasser, schwieriger aber im Alkohol auf. Mit allen mineralischen Basen bildet er Doppelsalze, welche alle auflöslich sind. Zersetzt man durch Erhitzen die alkalischen Salze, so liefern sie neutrales schwefelsaures Methylen in großer Menge.

Das Doppelsalz von schwefelsaurem Baryt und Methylen krystallisirt sehr leicht und vollkommen regelmäßig.

Das entsprechende Kalksalz ist zerfließlich. Das Kalisalz krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen. Die übrigen Verbindungen sind noch nicht näher untersucht worden.

Schwefelmethylensaurer Baryt. Die Bereitung dieses Salzes ist äußerst leicht. Fügt man nach und nach 1 Theil Holzgeist zu zwei Theilen konzentrirter Schwefelsäure, so entbindet sich viel Wärme und die Flüssigkeit enthält nun Schwefelmethylensäure. Man kann das Gemenge auch bis

zum Sieden erhitzen, aber die durch die bloße Mischung erzeugte Wärme reicht vollkommen zur Bildung dieser neuen Säure hin. Behandelt man die mit Wasser verdünnte Flüssigkeit mit einem leichten Ueberschuß von Baryt, filtrirt dann, um den erzeugten schwefelsauren Baryt abzusondern und bringt kohlensaures Gas mit derselben zusammen, filtrirt dann noch ein Mal, so erhält man einen neutralen schwefelmethylensauren Baryt.

Die Flüssigkeit wird nun anfangs im Wasserbad abgedampft. An dem Rand der Schale setzt sich dann schwefelsaurer Baryt in geringer Menge ab, gerade wie beim Abdampfen des schwefelweinsauren Baryts. Man dampft auch nicht gänzlich durch Feuer ab, sondern bringt die Schale, sobald die Konzentration so weit vorwärts geschritten ist, daß die Flüssigkeit anfängt zu krystallisiren, in eine Schachtel mit Aetzkalk, damit sie vollends in der Kälte abdampft. Es krystallisirt dann der schwefelmethylensaure Baryt in schönen perlmutterglänzenden Blättchen.

Wird die Mutterlauge aufs Neue abgedampft, so krystallisirt sie äußerst leicht bis zum letzten Tropfen, und liefert stets schöne große blättrige Krystalle.

Der schwefelmethylensaure Baryt ist farblos und vollkommen durchsichtig. Der Luft ausgesetzt verwittert er; schneller aber noch im luftleeren Raum und wird dann ganz undurchsichtig. Der Wärme ausgesetzt dekrepitirt er bei 100° und verwittert in noch höherer Temperatur ohne zu schmelzen; in größerer Hitze entbindet sich daraus schweflichte Säure, brennbare Gase und Wasser und neutrales schwefelsaures Methylen; als Rückstand bleibt: durch Spuren von Kohle gefärbter schwefelsaurer Baryt. An der Luft erhitzt, entbindet es bald einen Dampf, der sich entzündet und es bleibt dann als Rückstand reiner schwefelsaurer Baryt.

Die Analyse dieses Salzes stimmt genau mit den Resultaten zusammen, welche nach einer Formel berechnet worden, welche der des schwefelweinsauren Baryts ganz ähnlich angenommen wurde. Wendet man diese auf das schwefelmethylensaure Salz an, so erhält man

$H^6O^3, C^4H^4, SO^3, + BaO, SO^3$, oder in Prozenten ausgedrückt:

1 At. schwefelsaures Baryt	1456.00	oder	58.8
1 At. Schwefelsäure	501.16		20.2
4 At. Kohlenstoff	153.04		6.1
6 At. Wasserstoff	37.50		1.5
1 At. Sauerstoff	100.00		3.5
4 At. Wasser	225.00		9.9
	2474.70		100.00

Ammoniakverbindungen.

3160. Bringt man gewisse neutrale Methylensalze entweder mit wasserfreiem oder auch mit flüssigem Ammoniak zusammen, so bildet sich eine neue Klasse von Körpern, ähnlich denjenigen, welche man Oramethan und Urethan genannt hat. Es werden dann nicht nur das Oramethylan und Urethylan, welche dem Oramethan und Urethan entsprechen, leicht erzeugt, sondern man findet hier ferner auch das Sulphamethylan, welches in der Alkoholreihe nicht bekannt ist.

In allen diesen Körpern verdrängt das Ammoniak die Hälfte des Methylens, welches wieder Holzgeist wird, während der Rest der Elemente des angewendeten Produkts, indem es sich mit Ammoniak vereinigt, die neue Verbindung bildet.

Das salpetersaure, benzoesaure und essigsaure Methylen lieferten bei Einwirkung des Ammoniaks kein besonderes Produkt.

Sulphamethylan. Leitet man einen Strom trocknes Ammoniak in reines schwefelsaures Methylen, so erhitzt es sich stark und verwandelt sich bald in eine weiche krystallinische Masse, welche wahrscheinlich aus einem Gemenge von nicht zersetztem schwefelsaurem Salz und der Substanz besteht, welches man Sulphamethylan nannte.

Um diese darzustellen, braucht man nur das schwefelsaure Methylen mit flüssigem Ammoniak zu behandeln. Schüttelt man die beiden Körper miteinander, so findet eine sehr lebhafte Reaction statt und das schwefelsaure Salz verschwindet gänzlich. Wird der Versuch mit acht oder zehn Grammen des Sulphates gemacht, so ist die Wärmeentbindung so bedeutend und die Einwirkung so gewaltsam, daß ein Theil

der Masse aus dem Gefäß gleich wie bei einer Explosion geschleudert wird.

Die Flüssigkeit, welche sich mit dem Wasser vermischt, das nach der Reaction zurückbleibt, giebt, wenn es im luftleeren Raum abgedampft wird, sehr schönes krystallisirtes Sulphamethylan. Leider aber zerfließt dieser Körper sehr leicht, wodurch die Aufbewahrung der Krystalle sehr schwierig wird. Man kann dieselben jedoch sehr leicht und zwar von ziemlich großem Volum wieder darstellen, wenn man die Flüssigkeit einige Stunden lang unter den Rezipienten der Luftpumpe bringt.

Das Sulphamethylan läßt sich genau durch ein Atom neutrales, wasserfreies schwefelsaures Ammoniak, verbunden mit einem Atom neutralem, wasserfreiem, schwefelsaurem Methylen ausdrücken; oder man kann sich auch diese Verbindung noch vorstellen, als bestünde sie aus einem Atom wasserhaltigem schwefelsaurem Methylen, vereinigt mit einem Atom Sulphamid.

Oxamethylan. Leitet man einen Strom trocknes Ammoniakgas über oxalsaures Methylen, so erwärmt es sich etwas, aber die Reaction findet eigentlich nur statt, so lange man das Oxalat im geschmolzenen Zustand erhält. In diesem letztern Falle konzentrirt es sich bald, wenn gleich man seine Temperatur konstant erhält, und endlich erstarrt es zu einer weißen krystallinischen Masse.

Löst man diesen Körper in kochendem Alkohol auf, so krystallisirt es beim Erkalten oder beim Abdampfen in perlmutterglänzenden Würfeln, welche an die von Chevreul aus der Fleischbrühe ausgezogene Substanz erinnert. Durch die Analyse erhält man für dessen Zusammensetzung die Formel $C^{12} H^{10}, Az^2 O^6$.

Um sich von der Bildung des Oxamethylans einen richtigen Begriff zu machen, muß man annehmen, es bilde sich während der Einwirkung des Ammoniakgases auf das oxalsaure Methylen Holzgeist, gerade wie Alkohol entsteht, wenn man jenes Gas auf den eigentlichen Oxaläther einwirken läßt; nach dieser Annahme hat man die folgende Gleichung:

Das oxalsaure Methylen löst sich im kalten Wasser auf und zersetzt sich bald in der Auflösung, besonders bei Erwärmung, indem sich wieder Oxalsäure und Holzgeist bildet. Selbst die ganz frisch bereitete und völlig neutrale Auflösung dieses Körpers fällt das Kalkwasser auf der Stelle. Es löst sich im Alkohol und im Holzgeist auf und zwar in der Wärme besser als in der Kälte. Die hydratischen Alkalien zerstören es sehr schnell und bilden oxalsaure Salze und Holzgeist. Die wasserfreien Basen, wenigstens das Bleioxyd verändern es gar nicht.

Das wasserfreie Ammoniak verwandelt es in ein neues Produkt, welches weiter unten beschrieben werden wird. Das liquide Ammoniak verhält sich zu ihm wie zu dem Oxaläther und verwandelt es in Oxamid und zwar nach folgender Reaction.

$C^4 O^3, H^4 C^4, H^2 O + Az^2 H^6 = C^4 O^2, Az^2 H^4 + C^4 H^4, H^4 O^2$, welches beweist, daß alles Methylen des Oxalates wieder Holzgeist geworden ist.

Das Resultat der Analysen giebt für die Zusammensetzung des oxalsauren Methylens

8 At. Kohlenstoff	306,10	oder	41,18	
6 At. Wasserstoff	37,50		5,04	100
4 At. Sauerstoff	400,00		53,78	
	743,60			
1 At. Methylen	178,05	oder	23,95	
1 At. Sauerkleesäure	453,05		60,92	100
2 At. Wasser	112,50		15,13	
	743,60			

3156. **Ameisensaures Methylen** (Formiate de Méthylène.) Destillirt man ganz wasserfreies ameisensaures Natron und neutrales schwefelsaures Methylen miteinander, so erhält man ameisensaures Methylen und als Rückstand schwefelsaures Natron. Das ameisensaure Methylen ist liquid, leichtflüssig, leichter und viel flüchtiger als Wasser. Es hat einen ätherähnlichen Geruch, brennt wie Essigäther und besteht aus

8 At. Kohlenstoff	306,0	40,5
8 At. Wasserstoff	50,0	6,6
4 At. Sauerstoff	400,0	52,9
	756,0	100,0

1 At. Methylen	178,05	23,5
1 At. Ameisensäure	465,50	61,5
2 At. Wasser	112,50	15,0
	756,05	100,0

Essigsaures Methylen. (Acetate de méthylène.) Man erhält dieses Acetat leicht und in Menge, wenn man 2 Th. Holzgeist mit 1 Theil krystallisirter Essigsäure und 1 Th. konzentrirter Schwefelsäure destillirt. Das gewonnene Produkt wird mit aufgelöstem Chlorcalcium zusammen gebracht, welches dann eine reichliche Menge einer ätherartigen leichten Flüssigkeit daraus abscheidet, die viel essigsaures Methylen enthält. Da diese noch mit etwas schweflichter Säure und Holzgeist verunreinigt ist, so schüttelt man sie mit Aetzkalk und digerirt sie 24 Stunden lang mit Chlorcalcium, welches sich des Holzgeistes bemächtigt. Das essigsaure Methylen bleibt dann rein zurück.

Die Analyse liefert als Resultat die sehr einfache Formel $C^3 H^3 O$ oder $C^{12} H^{12} O^4$, aus der man wieder die Formel $H^2 O$, $C^4 H^4$, $C^8 H^6 O^3$ bilden kann, welche der des Essigäthers ganz ähnlich ist; durch Rechnung erhält man dann

12 At. Kohlenstoff	459,10	49,15
12 At. Wasserstoff	75,00	8,03
4 At. Sauerstoff	400,00	42,82
1 At. essigsaures Methylen	934,10	100,0
1 At. Methylen	178,05	19,06
1 At. Essigsäure	643,55	68,90
2 At. Wasser	112,50	12,04
	934,10	100,00

Bemerkenswerth ist, daß das essigsaure Methylen mit dem Ameisenäther isomerisch ist, wie aus den folgenden Formeln hervorgeht:

essigsaures Methylen $C^{12} H^{12} O^4 = C^4 H^4$, $H^2 O$, $C^8 H^6 O^3$

Ameisenäther $C^{12} H^{12} O^4 = C^8 H^8$, $H^2 O$, $C^4 H^2 O^3$

Das essigsaure Methylen ist übrigens ebenso verdichtet wie der gewöhnliche Essigäther, nämlich jedes Atom dieses Körpers entspricht 4 Volumen seines Dampfes. Das Methylenacetat ist ein farbloses ätherartiges Liquidum von sehr angenehmem Geruch, der an den Essigäther erinnert. Es kocht

bei 58° C. unter einem Luftdruck von 0,762 Meter, und wiegt bei 22° Temperatur ungefähr 0,919. Die Dichtigkeit des Dampfes ist nach Versuchen 2,562 und nach der Rechnung 2,5738.

3157. **Benzoesaures Methylen.** (Benzoate de méthylène.) Man erhält es, indem man 2 Th. Benzoesäure, 1 Th. Schwefelsäure und 1 Th. Holzgeist zusammen der Destillation unterwirft und das Destillationsprodukt durch Wasser präzipitirt. Destillirt man den Rückstand von der ersten Operation wiederholt zwei bis drei Mal mit neuen Mengen von Holzgeist, so erhält man neue Portionen von benzoesaurem Methylen. Das mittelst Fällung durch Wasser erhaltene rohe Produkt wird zwei bis drei Mal gewaschen, mit Chorcalcium geschüttelt, dann dekantirt und über trocknes Massikot destillirt. Endlich läßt man es so lange kochen, bis sich sein Siedepunkt auf 198° fixirt hat.

Die Analyse giebt die folgende Formel:

32 At. Kohlenstoff	1224,35	oder	71,00
16 At. Wasserstoff	100,00		5,80
4 At. Sauerstoff	400,00		23,20
	1724,35		100,0
1 At. Methylen	178,05		10,33
1 At. Benzoesäure	1433,80		83,15
2 At. Wasser	112,50		6,52
	1724,35		100,0

Dieses Benzoat läßt sich auch darstellen, wenn man hyppursauren Kalk mit Schwefelsäure und Holzgeist destillirt. Endlich erhält man dasselbe auch durch einfache Destillation eines Gemenges von wasserfreiem benzoesaurem Natron und neutralem schwefelsaurem Methylen.

Das benzoesaure Methylen ist ölig, farblos und riecht angenehm balsamisch, ähnlich dem Bittermandelöl. Es ist schwerer als Wasser und kocht bei 198,5°, wenn der Barometerstand 0,761 Meter ist.

Im Wasser ist es nicht löslich, löst sich aber sehr leicht in Holzgeist und in alkoholischen und ätherischen Flüssigkeiten auf.

setzung sowohl, als durch die Natur seiner Gährungsprodukte wesentlich unterscheiden würde.

Es müßte dann nämlich, während die Zucker bei der Gährung in Alkohol und Kohlensäure zerfallen, das doppelt-kohlensaure Methylen Kohlensäure und Holzgeist geben.

Noch würde es zu voreilig seyn, wenn man die nützliche Anwendung, welche die oben beschriebenen verschiedenen Verbindungen in Zukunft vielleicht noch finden werden, jetzt schon voraus bestimmen wollte; allein ich glaube, man darf die sichere Ueberzeugung hegen, daß der Holzgeist unter den Handelsartikeln bald einen Rang einnehmen wird; denn es ist sehr wahrscheinlich, daß entweder dieser Körper selbst oder seine Verbindungen bald auf irgend eine nützliche Weise angewendet werden.

$C^8O^6, H^8C^8, H^4O^2 + Az^4H^6 = C^{12}H^{10}Az^2O^6 + C^4H^6O^2$
2 Atome 1 Atom 1 Atom 1 Atom
oxalsaures Methylen Ammoniak Oxamethylan Holzgeist.

Was die eigentliche Zusammensetzung des Oxamethylans betrifft, so ist hier dem, was man über das Oxamethan weiß, dessen Natur im nächsten Kapitel besprochen werden wird, nichts mehr beizufügen.

Das Oxamethylan löst sich im kochenden Alkohol auf.

Urethylan. (Uréthylane). Man hat gefunden, daß das chlorkohlensaure Methylen sich wie der oxychlorkohlensaure Aether verhält, wenn man es mit Ammoniak zusammenbringt. Es entwickelt sich viel Wärme, die Substanz verschwindet, es bildet sich viel Salmiack und ein zerfließliches in Nadeln krystallisirbares Produkt, welches Urethylan ist.

1161. Wir schließen nun dieses Kapitel mit einigen bemerkenswerthen Vergleichungen.

Das Methylenhydrat ist isomerisch mit dem Alkohol
C^4H^4, H^2O — C^8H^8, H^4O^2

Das doppeltkohlens. Methylen mit der Zitronen- od. Aepfelsäure
C^4H^4, H^2O, C^4O^4 — $C^8H^4O^4, H^2O$

Das oxalsaure Methylen mit der krystallisirten Bernsteinsäure
C^4H^4, H^2O, C^4O^3 — $C^8H^4O^3, H^2O$

Das ameisensaure Methylen mit der Essigsäure
$C^4H^4, H^2O, C^4H^2O^3$ — $C^8H^6O^3, H^2O$

Das essigsaure Methylen mit dem Ameisenäther
$C^4H^4, H^2O, C^8H^6O^3$ — $C^8H^8, H^2O, C^4H^2O^3$

Das zitronensaure Methylen mit wasserfreiem Zucker
$C^4H^4, H^2O, C^8H^4O^4$ — $C^{12}H^{10}O^5$

Außer diesen Isomerien lassen sich noch viele andere denken, die man leicht durch Rechnung nachweisen könnte. Wir haben hier absichtlich nur diejenigen aufgeführt, welche sich mit Ausnahme des doppeltkohlensauren Methylens auf sehr genau gekannte Körper beziehen. Was jene Verbindung betrifft, so wollten wir die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Möglichkeit hinlenken, diesen sonderbaren Körper vielleicht noch aufzufinden, der dann wahrscheinlich alle Eigenschaften des Rohrzuckers oder Traubenzuckers besitzen würde, obschon er sich von diesen Substanzen durch seine Zusammen-

setzung sowohl, als durch die Natur seiner Gährungsprodukte wesentlich unterscheiden würde.

Es müßte dann nämlich, während die Zucker bei der Gährung in Alkohol und Kohlensäure zerfallen, das doppelt-kohlensaure Methylen Kohlensäure und Holzgeist geben.

Noch würde es zu voreilig seyn, wenn man die nützliche Anwendung, welche die oben beschriebenen verschiedenen Verbindungen in Zukunft vielleicht noch finden werden, jetzt schon voraus bestimmen wollte; allein ich glaube, man darf die sichere Ueberzeugung hegen, daß der Holzgeist unter den Handelsartikeln bald einen Rang einnehmen wird; denn es ist sehr wahrscheinlich, daß entweder dieser Körper selbst oder seine Verbindungen bald auf irgend eine nützliche Weise angewendet werden.

Kapitel VIII.

Doppeltkohlenwasserstoff und dessen verschiedene Verbindungen.

Der historischen Ordnung nach hätte eigentlich die Betrachtung der Verbindungen, die jetzt noch im Folgenden beschrieben werden, denjenigen Verbindungen vorangehen sollen, welche von dem Holzgeiste unmittelbar abgeleitet sind und die bei diesem bereits betrachtet worden. Aber die einfachere Zusammensetzung des Methylens weist ihm den ersten Platz in der Reihe der Kohlenwasserstoffe an.

Der Doppeltkohlenwasserstoff ist bereits (§. 487) so ausführlich betrachtet worden, daß wir hier nichts mehr beizufügen haben; die Verbindungen dieses Körpers werden nun den Hauptgegenstand dieses Kapitels bilden. Es zerfallen dieselben in mehrere Reihen: in einigen spielt derselbe fast die Rolle eines einfachen Körpers; in den meisten übrigen aber wirkt er als kräftige Basis. Endlich werden wir am Schlusse dieses Kapitels Verbindungen betrachten, welche von Doppelkohlenwasserstoff oder dessen Verbindungen herzuleiten sind, in denen man aber dieses Radikal nicht mehr wieder findet. Es ist also klar, daß diese letztern Körper nur in Folge einer künstlichen Anordnung hier hergestellt wurden, und daß sie in andere Gruppen gebracht werden müssen, sobald die organische Chemie weitere Fortschritte gemacht haben wird.

Doppeltkohlenwasserstoff.

3162. Wir nennen hier den bereits oben (§ 487) unter dem Namen Kohlenwasserstoff beschriebenen Körper, Doppeltkohlenwasserstoff, um jede Verwechslung zu vermeiden, indem diese Benennung allgemein angenommen ist. Da wir nun den Doppeltkohlenwasserstoff in seinen Verbindungen zu

trachten haben, so nehmen wir sein Aequivalent, welches urch vier Volumen ausgedrückt wird, als Atom an. Es nthält dieses also:

8 At. Kohlenstoff	306,08 oder	85,9
8 At. Wasserstoff	50,00	14,1
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	356,08	100,0

In dem bereits angeführten Artikel (§ 487), in welchem e Eigenschaften des Doppeltkohlenwasserstoffs abgehandelt urden, ist die einem einzigen Volum entsprechende Quantit als Atom angenommen worden, indem wir aber vier Volumen wie hier annehmen, werden die Formeln bedeutend reinfacht.

Wir wollen nun die binären Verbindungen des Kohlenasserstoffs, seine Hydrate und die davon abstammenden zunmengesetzten Körper und endlich seine verschiedenen Salze cheinander beschreiben.

Oel der holländischen Chemiker.

Synon. Chlordoppeltkohlenwasserstoff; Kohlenwasserffchlor oder Chloräther. Liqueur des Hollandois.

Colin und Robiquet, Gilberts Annalen LIX, 12. — Mot, Ann. de Chim. et Ph. XLIII, 225. — Vogel, Kastners Ar. VII, 343. — Dumas, Ann. de Chim. et Ph. IIL, 185 und I, 145. — Liebig, ebendas. IL, 182. — Wöhler, ebendas. XVIII, 294 und XL, 97.

3163. Es ist dieß ein Chlorid des Doppeltkohlenwasserffs, welchem man ganz unpassende Namen gegeben hat, die ht zu rechtfertigen sind, wie z. B. Chloräther rc. Dieser rper folgt hinsichtlich seiner Erzeugung nicht den Gesetzen Bildung der gewöhnlichen Aether, und wenn man ihn in se Reihe von Körpern stellte, so rührt dieß nur daher, il man einigen unbedeutenden physikalischen Eigenschaften e übertriebene Wichtigkeit beilegte.

Das Oel der holländischen Chemiker erhält man, wenn n in einen Ballon von fünfzehn bis zwanzig Liter Gehalt ildendes Gas leitet, was bereits durch mehrere woulfische ischen gegangen ist, von denen die erste Aetzkalilauge ent t, welches die schweflichte Säure absorbirt; die zweite

Flasche ist mit Weingeist gefüllt, welcher die Aetherdämpfe zurückhält und die dritte enthält Wasser, welches den Alkoholdampf wiederum absorbirt.

Hat man einige Zeit ölbildendes Gas in den Ballon geleitet, so läßt man feuchtes Chlorgas in denselben treten. Die Temperatur steigt dann und man bemerkt, daß an den Wänden desselben das Oel der holländischen Chemiker nebst etwas flüssiger Salzsäure herabrinnt; außerdem bemerkt man noch etwas Oel, das von der Reaction des Chlors auf den Alkohol- oder Aetherdampf herrührt, der noch mit dem ölbildendem Gas gemengt ist.

Das Oel der holländischen Chemiker erzeugt sich sehr langsam, wenn die Gase trocken sind, dagegen wird die Bildung desselben sehr durch die Gegenwart von Feuchtigkeit begünstigt. Will man ein etwas beträchtliches Quantum dieses Oels bereiten, so muß man so viel ölbildendes Gas anwenden als man wenigstens aus einem Kilogramm Alkohol erhält, Man wäscht die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser, dann mit einer sehr verdünnten Kalilauge und dekantirt dann. In diesem Zustand ist sie durch etwas Oel verunreinigt, welches von der Einwirkung des Chlors auf den Alkohol- oder Aetherdampf herrührt, die stets noch das ölbildende Gas begleiten. Um dieses Oel wegzuschaffen, destillirt man die erhaltene Flüssigkeit im Marienbad mit trocknem Chlorcalcium. Hierauf destillirt man sie wiederholt mit ungefähr dem gleichen Gewichte konzentrirter Schwefelsäure und endlich noch zum dritten Mal mit wasserfreiem Baryt.

Man kann diese Flüssigkeit auch auf andere Weise darstellen. Wenn man ölbildendes Gas in Antimonchlorid gehen läßt, so wird das Gas absorbirt, es entbindet sich viel Wärme, das Chlorid färbt sich braun, entbindet keine Dämpfe mehr und fängt an, nach dem Oel der holländischen Chemiker zu riechen. Während des Erkaltens setzen sich durchsichtige Krystalle von Antimonchlorür daraus ab. Destillirt man diese Flüssigkeit, so geht ein liquider Körper über, der sich in zwei Schichten absondert, von denen die obere das Oel der holländischen Chemiker ist, während die untere eine Auflösung von Antimonchlorür in derselben Flüssigkeit ist. Behandelt man nun

das Ganze mit konzentrirter Salzsäure und wäscht den öligen Rückstand mit Wasser, so erhält man das Oel der holländischen Chemiker ganz rein. In der Retorte bleibt dann starres Antimonchlorür zurück, welches durch Kohle schwarz gefärbt ist.

Das Oel der holländischen Chemiker, sey es nun auf die eine oder andere Weise bereitet, besitzt folgende Eigenschaften. Es ist farblos, schmeckt süßlich aromatisch und riecht eigenthümlich ätherartig. Sein spezif. Gewicht ist 1,24 und der Dampf desselben wiegt 3,4484. Bei 85° kocht es, und bei der Temperatur von 9,3° hält sein Dampf einer Quecksilbersäule von 0,0626 Meter das Gleichgewicht. Es ist entzündlich und brennt mit grüner Flamme, indem sich viel Salzsäure dabei entwickelt. Es destillirt ganz unverändert über. Die alkalischen Auflösungen zersetzen dasselbe nicht. Läßt man es als Dampf durch eine rothglühende Röhre streichen, so zersetzt es sich und liefert salzsaures Gas und Halb-Kohlenwasserstoff; an den Wänden der Röhre setzt sich Kohle ab. Dieses Oel ist zusammengesetzt aus

8 At. Kohlenstoff	306,08	oder	24,3
8 At. Wasserstoff	50,00		4,1
4 At. Chlor	885,28		71,6
	1241,36		100,0

Das Oel der holländischen Chemiker ist eine sehr beständige Verbindung; die konzentrirte Schwefelsäure verändert es nicht; es kann sogar über dieselbe destillirt werden, wie bereits oben erwähnt worden. Kali verhält sich auf gleiche Weise gegen dasselbe, und gerade so auch der wasserfreie Aetzbaryt.

Das Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur im ersten Augenblick nur wenig darauf ein, allein nach und nach beginnt die Reaction und die Flüssigkeit wird endlich durch dasselbe angegriffen. Durch gelinde Wärme wird diese Zersetzung begünstigt, und man erhält Chlorkalium und Doppeltkohlenwasserstoff, der sich als Gas entbindet.

Pfaff hat beobachtet, daß das Oel der holländischen Chemiker, wenn es unter Wasser dem Sonnenlichte ausge-

setzt ist, sich in Essigäther und Salzsäure verwandelt. Die Reaction ist sehr einfach, nämlich

$$C^{16} H^{16} Ch^{8} + H^{8} O^{4} = C^{16} H^{16} O^{4} + Ch^{8} H^{8}$$

$$C^{16} H^{16} O^{4} = C^{8} H^{8}, H^{2} O + C^{8} H^{6} O^{3}$$ Essigäther

Es verdient dieselbe aufs Neue wieder untersucht zu werden, und es kann dieß vielleicht zu Versuchen führen, welche über die Natur dieser Flüssigkeit weitere Aufklärung geben.

Bromdoppeltkohlenwasserstoff (Kohlenwasserstoffbrom).

Balard, Ann. de Ch. et Ph. XXXII, 376.

3164. Läßt man Brom tropfenweise in eine Flasche fallen, welche Doppeltkohlenwasserstoff enthält, so verwandelt sich dieses plötzlich in eine ölartige Substanz, welche eine Verbindung beider Körper ist. Man reinigt dieselben ebenso wie das Oel der holländischen Chemiker.

Diese Verbindung ist liquid, farblos, flüchtig, und riecht angenehm nach Aether. In der Rothglühhitze zersetzt sie sich in Bromwasserstoffsäure und Kohle. In Berührung mit einem brennenden Körper gebracht, entzündet es sich und brennt unter Bildung eines dicken Rauches, der mit viel Bromwasserstoffsäure gemengt ist.

Balard glaubt, diese Verbindung bilde sich auch, wenn die durch Chlor gelb gefärbten Mutterlaugen der Salinen destillirt werden. Wenn es sich also verhält, und die Meinung Balards verdient alles Zutrauen, so wäre es sehr wünschenswerth durch die Analyse genau die Natur dieses auf beiderlei Weise bereiteten Körpers zu erforschen. Dem Entdecker des Broms kömmt es zu, uns mit der in der Mutterlauge existirenden organischen Substanz näher bekannt zu machen, welche Doppeltkohlenwasserstoff an das Brom abgibt.

Joddoppeltkohlenwasserstoff (Kohlenwasserstoffjod).

Faraday, Ann. de Ch. et Ph. XVI, 88.

3165. Faraday erhielt, indem er Jod in einem mit ölbildendem Gase erfüllten Ballon den Sonnenstrahlen aussetzte, Krystalle von einer neuen Verbindung, welche sich nach

und nach erzeugt hatte, ohne daß Jodwasserstoffsäure dabei sich bildete. Wird diese Substanz durch Aetzkali gereinigt, so zeigt sie folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, krystallinisch, schmeckt süßlich und riecht angenehm; die Elektrizität leitet sie nicht. Erhitzt man sie, so schmilzt sie und verflüchtigt sich zuletzt. Der Dampf verdichtet sich in prismatischen oder tafelförmigen Krystallen. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich und scheidet Jod ab. In der Flamme einer Lampe brennt sie und liefert Jod und Jodwasserstoffsäure.

In Alkohol und Aether ist diese Verbindung auflöslich, dagegen löst sie sich weder im Wasser noch in den Alkalien oder in den Säuren auf. Zwischen 150 und 200° wird sie durch konzentrirte Schwefelsäure zersetzt. Sehr interessant würde es seyn, wenn man diesen Körper einer genauen Analyse unterwerfen wollte.

Alkohol oder Bihydrat des Doppeltkohlenwasserstoffs.

Syn. Weingeist; Weinalkohol. Lat. Spiritus vini; Alcohol. Franz. Alcool; Esprit de vin.

Lowitz, Crell. Ann. 1796. I, 195. Richter, ebend. 1796. II, 211. Dubuc, Schweigger Journ. XIX, 292. Th. Saussure, Gilberts Ann. XXIX, 118 u. 268. Derselbe, Ann. de Chim. LXXXIX, 273. Gay-Lussac, ebend. VC, 311. Houton, Schweigg. Journ. XIX, 301 und Gilbert Ann. XXVIII, 349. Sömmering, Journ. de Pharm. XV, 105. Hutton, Biblioth. univ. LIII, 3. Fabroni Ann. de Chim. XXX, 222. von Marum ebendas. XXI, 322. Chaptal ebendas. XXXV, 3 u. XXXVI, 113 u. XXXVII, 3. Brande, Ann. de Chim. et Ph. VII, 76. Pajot des Charmes, ebendas. XXIX, 328. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 93. Rudberg, Pogg. Ann. XIII, 196. S. auch Fechner Rep. d. org. Chem. I, 334 u. II, 671. Graham, Schweigg. Journ. IV, 183. Tralles, Gilbert Ann. XXXVIII, 349.

3166. Der Alkohol ist ein Produkt, dessen Entdeckung man Arnold de Villeneuve, einem berühmten Chemiker, der 1300 nach Chr. G. in Montpellier lebte, zuschreibt. Wahrscheinlich aber war seine Existenz schon früher bekannt, denn

setzt ist, sich in Essigäther und Salzsäure verwandelt. Die Reaction ist sehr einfach, nämlich

$$C^{16} H^{16} Ch^8 + H^8 O^4 = C^{16} H^{16} O^4 + Ch^8 H^8$$

$$C^{16} H^{16} O^4 = C^8 H^8, H^2 O + C^8 H^6 O^3 \text{ Essigäther}$$

Es verdient dieselbe aufs Neue wieder untersucht zu werden, und es kann dieß vielleicht zu Versuchen führen, welche über die Natur dieser Flüssigkeit weitere Aufklärung geben.

Bromdoppeltkohlenwasserstoff (Kohlenwasserstoffbrom).

Balard, Ann. de Ch. et Ph. XXXII, 376.

3164. Läßt man Brom tropfenweise in eine Flasche fallen, welche Doppeltkohlenwasserstoff enthält, so verwandelt sich dieses plötzlich in eine ölartige Substanz, welche eine Verbindung beider Körper ist. Man reinigt dieselben ebenso wie das Oel der holländischen Chemiker.

Diese Verbindung ist liquid, farblos, flüchtig, und riecht angenehm nach Aether. In der Rothglühhitze zersetzt sie sich in Bromwasserstoffsäure und Kohle. In Berührung mit einem brennenden Körper gebracht, entzündet es sich und brennt unter Bildung eines dicken Rauches, der mit viel Bromwasserstoffsäure gemengt ist.

Balard glaubt, diese Verbindung bilde sich auch, wenn die durch Chlor gelb gefärbten Mutterlaugen der Salinen destillirt werden. Wenn es sich also verhält, und die Meinung Balards verdient alles Zutrauen, so wäre es sehr wünschenswerth durch die Analyse genau die Natur dieses auf beiderlei Weise bereiteten Körpers zu erforschen. Dem Entdecker des Broms kömmt es zu, uns mit der in der Mutterlauge existirenden organischen Substanz näher bekannt zu machen, welche Doppeltkohlenwasserstoff an das Brom abgibt.

Joddoppeltkohlenwasserstoff (Kohlenwasserstoffiod).

Faraday, Ann. de Ch. et Ph. XVI, 88.

3165. Faraday erhielt, indem er Jod in einem mit ölbildendem Gase erfüllten Ballon den Sonnenstrahlen aussetzte, Krystalle von einer neuen Verbindung, welche sich nach

und nach erzeugt hatte, ohne daß Jodwasserstoffsäure dabei sich bildete. Wird diese Substanz durch Aetzkali gereinigt, so zeigt sie folgende Eigenschaften:

Sie ist farblos, krystallinisch, schmeckt süßlich und riecht angenehm; die Elektrizität leitet sie nicht. Erhitzt man sie, so schmilzt sie und verflüchtigt sich zuletzt. Der Dampf verdichtet sich in prismatischen oder tafelförmigen Krystallen. Bei höherer Temperatur zersetzt sie sich und scheidet Jod ab. In der Flamme einer Lampe brennt sie und liefert Jod und Jodwasserstoffsäure.

In Alkohol und Aether ist diese Verbindung auflöslich, dagegen löst sie sich weder im Wasser noch in den Alkalien oder in den Säuren auf. Zwischen 150 und 200° wird sie durch konzentrirte Schwefelsäure zersetzt. Sehr interessant würde es seyn, wenn man diesen Körper einer genauen Analyse unterwerfen wollte.

Alkohol oder Bihydrat des Doppeltkohlenwasserstoffs.

Syn. Weingeist; Weinalkohol. Lat. Spiritus vini; Alcohol. Franz. Alcool; Esprit de vin.

Lowitz, Crell. Ann. 1796. I, 195. Richter, ebend. 1796. II, 211. Dubuc, Schweigger Journ. XIX, 292. Th. Saussure, Gilberts Ann. XXIX, 118 u. 268. Derselbe, Ann. de Chim. LXXXIX, 273. Gay-Lussac, ebend. VC, 311. Houton, Schweigg. Journ. XIX, 301 und Gilbert Ann. XXVIII, 349. Sömmering, Journ. de Pharm. XV, 105. Hutton, Biblioth. univ. LIII, 3. Fabroni Ann. de Chim. XXX, 222. von Marum ebendas. XXI, 322. Chaptal ebendas. XXXV, 3 u. XXXVI, 113 u. XXXVII, 3. Brande, Ann. de Chim. et Ph. VII, 76. Pajot des Charmes, ebendas. XXIX, 328. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 93. Rudberg, Pogg. Ann. XIII, 196. S. auch Fechner Rep. d. org. Chem. I, 334 u. II, 671. Graham, Schweigg. Journ. IV, 183. Tralles, Gilbert Ann. XXXVIII, 349.

3166. Der Alkohol ist ein Produkt, dessen Entdeckung man Arnold de Villeneuve, einem berühmten Chemiker, der 1300 nach Chr. G. in Montpellier lebte, zuschreibt. Wahrscheinlich aber war seine Existenz schon früher bekannt, denn

man kannte schon lange den Gebrauch der zu seiner Bereitung erforderlichen Destillirapparate.

Der Alkohol bildet sich stets bei der Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten. Man scheidet ihn durch Destillation aus den verschiedenen geistigen Flüssigkeiten, die durch Gährung gewonnen werden, und zwar entweder in den wärmern Ländern Europa's aus Wein und im Norden aus Kartoffeln oder verschiedenen Getreidarten.

Es genügt hier einstweilen die Angabe, daß der Alkohol sich aus Branntwein oder besser noch aus dem gewöhnlichen im Handel vorkommenden Weingeist durch verschiedene Verfahrungsarten abscheiden läßt. Das einfachste Verfahren besteht darin, daß man frisch ausgeglühten, ganz entwässerten Kalk noch warm in eine Destillirblase oder in eine Retorte bringt, und darin ganz erkalten läßt. Man gießt auf diesen Kalk ein dem seinigen gleiches Gewicht käuflichen Weingeist und läßt das Gemenge 24 Stunden lang ruhig stehen. Nach Ablauf dieser Frist destillirt man nun ganz langsam im Wasserbad. Das erhaltene Produkt ist reiner Alkohol. Die zuletzt aufgefangenen Antheile enthalten jedoch immer noch etwas Wasser und müssen besonders aufbewahrt werden. Sollte der angewandte Weingeist zu schwach gewesen seyn, so würde durch eine einzige Destillation nicht alles Wasser aus ihm abgeschieden werden können, und man muß dann die Operation mit Kalk noch einmal wiederholen. Sobald das spezifische Gewicht des erhaltenen Alkohols bei wiederholter Destillation über Kalk sich nicht mehr ändert, so kann man ihn als ganz rein betrachten.

Statt des Kalkes kann man auch frisch ausgeglühtes kohlensaures Kali oder geschmolzenes essigsaures Kali anwenden; da aber diese beiden Salze keinen besondern Vortheil darbieten, so wendet man gewöhnlich den Kalk bei der Destillation an. Das kohlensaure Kali kann auf eine andere Weise gebraucht werden, welche Raymund Lullius zuerst bekannt machte. Wenn man wasserhaltigen Alkohol mit trocknem kohlensaurem Kali zusammenbringt, so bemächtigt sich dieses des Wassers und löst sich darin auf, während der entwässerte Alkohol darüber schwimmt.

Auch andere mehr oder weniger geeignete Körper hat man zur Entwässerung des Alkohols anzuwenden versucht, wie z. B. gebrannten Gyps, geglühten Thon, kohlensaures und schwefelsaures Natron, und hat sich dadurch überzeugt, daß zwar alle diese Körper geeignet sind, den Alkohol bis auf einen gewissen Grad zu konzentriren, daß sie aber durchaus das Wasser nicht gänzlich daraus zu entfernen vermögen; nur diejenigen Körper, welche das Wasser äußerst begierig anziehen, können zu diesen Resultat führen. Unter diesen aber gibt es mehrere, deren Anwendung andere dabei obwaltende Umstände verbieten. Die Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arseniksäure z. B. zerstören den Alkohol und verwandeln ihn in Aether. Aetzkali und Natron verändern ihn ebenfalls, besonders wenn die Luft auf das Gemenge frei einwirken kann. Das Chlorcalcium löst sich im Alkohol fast ebenso leicht wie im Wasser auf, woraus folgt, daß bei der Destillation dieser Körper den Alkohol erst bei einer Temperatur fahren läßt, die seinen Siedepunkt übersteigt und bei welcher er selbst wieder eine Spur Wasser verliert. Man darf also hinsichtlich der Anwendung dieser verschiedenen Stoffe wenig hoffen, außer etwa von Letzterem, den man schon häufig statt des gebrannten Kalkes anwendet.

Man glaubt beobachtet zu haben, daß durch die verschiedenen Destillationen, die zur Entwässerung des Weingeistes erforderlich sind, der Alkohol in seiner Mischung durch die Reaction einiger der angewendeten Stoffe verändert würde. Es ist aber ziemlich wahrscheinlich, daß die Veränderung, welche man in dem Geschmacke und andern physikalischen Eigenschaften wahrnimmt, nur allein davon herrührt, weil er nun begierig Wasser anzieht, und daß demnach seine chemische Mischung unverändert geblieben ist.

Man hat ferner geglaubt, und dieß verdient nur deshalb einige Aufmerksamkeit, weil viele Chemiker zu verschiedenen Zeiten diese Beobachtung gemacht haben, daß das Destillationsprodukt immer etwas von der fixen zur Entwässerung angewandten Substanz enthielte. Der durch Kalk entwässerte Alkohol soll Spuren von Kalk enthalten, wodurch er die Eigenschaft erhält, den Veilchensyrup grün zu färben;

auch andere Konzentrations-Substanzen will man darin gefunden haben, was im allgemeinen auch als wahr angenommen werden darf. Allein man darf nicht glauben, daß diese Körper sich wirklich verflüchtigt haben, sondern man muß einfach annehmen, daß dieselben bei der Destillation bloß mechanisch herübergerissen werden, was immerhin schwer zu vermeiden ist, selbst wenn man auch mit einer Destillirblase operirt.

5167. Zur Rectifikation des Weingeistes hat man andere Methoden vorgeschlagen, allein sie sind nicht als praktisch zu betrachten; übrigens sind sie sehr interessant und werfen viel Licht auf die Eigenschaften des Alkohols.

Stellt man in den luftleeren Raum Weingeist neben ein Gefäß mit gebranntem Kalk, so verliert jener nach und nach sein Wasser und verwandelt sich in absoluten Alkohol.

Dieses Resultat ist leicht erklärlich, denn der Kalk, der keine Verwandtschaft zum Alkoholdampf hat, vermag diesen aus den damit erfüllten Raum nicht wieder zu entfernen, und ist dieser einmal damit gesättigt, so kann er nicht mehr davon aufnehmen. Das Wasser dagegen wird durch den Kalk absorbirt in dem Maaße als es verdampft und verbindet sich so gänzlich mit dem Kalk, mit dem es ein Hydrat bildet. Dieses Verfahren ist langwierig und kostspielig, denn eine Portion Alkohol destillirt über und rinnt an den Seitenwänden der Glocke oder auf den Teller der Luftpumpe herab. Man benützt daher dasselbe nicht, wenn es sich darum handelt, absoluten Alkohol zu bereiten. Es leuchtet von selbst ein, daß man sich des Chlorcalciums nicht statt des Aetzkalkes bedienen kann, denn bei einem gewissen Punkt würde es den Alkohol und das Wasser mit fast gleicher Leichtigkeit absorbiren, so daß die Operation von selbst aufhören würde, noch ehe der Alkohol wasserfrei wäre.

Pajot Descharmes, der dieses Verfahren zuerst in Vorschlag brachte, wandte Chlorcalcium an und begnügte sich damit, unter eine Glocke zwei Gefäße zu stellen, von denen das eine das Chlorcalcium und das andere den zu konzentrirenden Weingeist enthält. Die also bewirkte Rektifikation geht langsam, ist minder vollkommen und verursacht einen

großen Verlust an Alkohol. Graham empfahl später den Aetzkalk statt des Chlorcalciums und der Luftpumpe.

Es gibt noch ein ganz eigenthümliches Verfahren, um den Branntwein oder selbst den Weingeist zu konzentriren; es besteht darin, daß man diese Flüssigkeiten in eine Blase oder überhaupt in eine thierische Membran bringt. Das Wasser dringt nun allmählig durch die thierische Haut und verdampft, während der Alkohol sich konzentrirt. Die Membran hat also mehr Anziehung zum Wasser als der Alkohol, daher dringt jenes durch dieselbe und verdampft auf deren Oberfläche, während der Alkohol dadurch konzentrirt wird. Dieses Verfahren ist jedoch langwierig und liefert stets Alkohol, der etwas Fett aufgelöst enthält und folglich aufs Neue destillirt werden muß. Sömmering, der diese Methode zuerst kennen lehrte, räth die Blase innen mit einer oder zwei Schichten Leim zu überziehen.

Die Personen, welche mit Schmugglen von Weingeist sich abgeben, bringen häufig denselben in Blasen nach Paris, welche ungefähr bis zu zwei Dritteln mit angefüllt sind und unter der Kleidung auf den Bauch, den Rücken oder die Brust gelegt werden und so die Form des Körpers annehmen. Diese Leute haben schon lange bemerkt, daß der Weingeist, nachdem er längere Zeit in diesen Blasen gewesen war, an Volum verloren, an Gehalt aber gewonnen hatte, was sich aus oben erwähnten Konzentrationsmethoden genügend erklärt.

3168. Der reine Alkohol ist ein farbloses, äußerst flüssiges Liquidum, das sich viel leichter als das Wasser bewegt, schwach aber angenehm riecht und einen scharfen und brennenden Geschmack besitzt, der aber durch Verdünnen mit Wasser bedeutend schwächer wird. Dieser brennende Geschmack rührt zum Theil daher, weil er den lebendigen weichen Theilen, mit denen er in Berührung gebracht wird, Wasser entzieht und sie zum Gerinnen bringt, wenn sie von eiweißartiger Beschaffenheit sind. Deshalb verursacht auch der in die Adern eingespritzte Weingeist einen plötzlichen Tod, indem er das Blut gerinnen macht. Selbst auf die zartere Haut des Körpers kann er so kräftig einwirken, daß diese Theile absterben, und wenn er in den Magen kommt, so zieht er sogar den

Alkoholvolume, die in 100 Th. enthalten sind.	Zusammenziehung, in Prozenten des Volums der Flüssigkeit ausgedrückt.	Alkoholvolume, die in 100 Th. enthalten sind.	Zusammenziehung, in Prozenten des Volums der Flüssigkeit ausgedrückt.
100	0	50	3,745
95	1,18	45	3,64
90	1,94	40	3,44
85	2,47	35	3,14
80	2,87	30	2,72
75	3,19	25	2,24
70	3,44	20	1,72
65	3,615	15	1,20
60	3,73	10	0,72
55	3,77	5	0,31

Diese Tafel gibt das Maximum der Zusammenziehung bei einem Gehalt von 55 Proz. absoluten Alkohol an; Rudberg aber hat es durch seine Versuche für den Gehalt von 54 Proz. Alkohol bestimmt. Man hat also:

	Dem Volum nach.	Dem Gewicht nach.	Sauerstoffgehalt.	
Alkohol	54,00	42,91	44,78	1
Wasser	49,77	49,77	44,25	3
	103,77	92,68		

Der Alkohol bildet demnach mit dem Wasser ein Hydrat $C^8 H^{12} O^2 + H^{12} O^6$, welches dadurch schon sich als eine bestimmte Verbindung charakterisirt, daß seine Bildung dem Maximum der Zusammenziehung entspricht, welche beide Körper bei ihrer Mischung erleiden.

Die absolute Zusammenziehung variirt mit der Temperatur. Aus den Versuchen von Tralles hat man folgende Resultate gefunden:

bei + 4°	3,97
bei + 14°	3,77
bei + 17,5°	3,60
bei + 37,5°	3,31

woraus man ersieht, daß sie sich mit der Temperatur gleichmäßig vermindert, ein Resultat, was leicht voraus zu sehen war, denn es stimmt mit der verminderten Zusammenziehung, welche stets durch die gegenseitige Entfernung der kleinsten Theilchen von einander verursacht werden muß, ganz überein.

Verfahren, eine so große Kälte zu erzeugen, nicht bekannt gemacht hat, so konnten seine Versuche nicht wiederholt werden. Man darf übrigens seine Resultate nicht so unbedingt annehmen, weil er nie auf die Zweifel, die man dagegen aufstellte, geantwortet hat.

Gay-Lussac hat die Zusammenziehung bestimmt, welche der Alkohol von seinem Siedepunkt an abwärts erleidet; die Resultate seiner Beobachtungen finden sich in folgender Tafel vereinigt, in welcher das Volum des Alkohols bei seinem Siedepunkt als 1,000 angenommen ist.

Temperatur nach der Centesimal-Scala.	Volums des Alkohols.	Temperatur nach der Centesimal-Scala.	Volum des Alkohols.
78,4	1000,0	38,4	954,4
73,4	994,4	33,4	948,9
68,4	988,6	28,4	943,6
63,4	982,5	23,4	938,6
58,4	975,7	18,4	934,0
53,4	970,9	13,4	929,3
48,4	965,3	8,4	924,5
43,4	960,0	3,4	919,9

Nach Gay-Lussac siedet der Alkohol bei dem Barometerstand 0,76 Meter bei der Temperatur von 78,41°. Ein Volum kochender Alkohol gibt 488,3 Volume Alkoholdampf; wenn nämlich das Volum des Letztern bei 100° bestimmt wird. Die Dichtigkeit des Alkoholdampfes ist nach Gay-Lussac 1,6133 oder nach seiner Zusammensetzung berechnet gleich 1,6011. Nach Despretz verhält sich die gebundene Wärme des Alkohols zu der des Wassers wie 331,9 zu 531.

3169. Bei höhern Hitzgraden wird der Alkohol in gasförmige Produkte zersetzt, welche auf gleiche Volume Wasserstoff, Halbkohlenwasserstoff und Kohlenwasserstoff sich reduziren lassen müssen. Th. von Saussure, der die Mischung des Alkohols näher studirt hat, ließ durch eine rothglühende Porzellanröhre Alkoholdampf streichen. Die Operation wurde so langsam ausgeführt, daß sie vierzehn Stunden dauerte. Es setzte sich auf die innern Röhrenwände eine Spur von Kohle ab. Die gasförmigen Produkte wurden durch eine lange mit Eis umgebene Röhre geleitet, in der etwas von

Alkoholvolume, die in 100 Th. enthalten sind.	Zusammenziehung, in Prozenten des Volums der Flüssigkeit ausgedrückt.	Alkoholvolume, die in 100 Th. enthalten sind.	Zusammenziehung, in Prozenten des Volums der Flüssigkeit ausgedrückt.
100	0	50	3,745
95	1,18	45	3,64
90	1,94	40	3,44
85	2,47	35	3,14
80	2,87	30	2,72
75	3,19	25	2,24
70	3,44	20	1,72
65	3,615	15	1,20
60	3,73	10	0,72
55	3,77	5	0,31

Diese Tafel gibt das Maximum der Zusammenziehung bei einem Gehalt von 55 Proz. absoluten Alkohol an; Rudberg aber hat es durch seine Versuche für den Gehalt von 54 Proz. Alkohol bestimmt. Man hat also:

	Dem Volum nach.	Dem Gewicht nach.	Sauerstoffgehalt.	
Alkohol	54,00	42,91	44,78	1
Wasser	49,77	49,77	44,25	3
	103,77	92,68		

Der Alkohol bildet demnach mit dem Wasser ein Hydrat $C^8 H^{12} O^2 + H^{12} O^6$, welches dadurch schon sich als eine bestimmte Verbindung charakterisirt, daß seine Bildung dem Maximum der Zusammenziehung entspricht, welche beide Körper bei ihrer Mischung erleiden.

Die absolute Zusammenziehung variirt mit der Temperatur. Aus den Versuchen von Tralles hat man folgende Resultate gefunden:

bei + 4°	3,97
bei + 14°	3,77
bei + 17,5°	3,60
bei + 37,5°	3,31

woraus man ersieht, daß sie sich mit der Temperatur gleichmäßig vermindert, ein Resultat, was leicht voraus zu sehen war, denn es stimmt mit der verminderten Zusammenziehung, welche stets durch die gegenseitige Entfernung der kleinsten Theilchen von einander verursacht werden muß, ganz überein.



Mischt man Alkohol mit Wasser, so vermindert sich seine Flüchtigkeit ebenso wie seine Ausdehnung, die er durch die Wirkung der Wärme erleidet. Destillirt man aber den wäßrigen Alkohol, so ist der übergegangene Antheil stets reicher an Alkohol als die im Destillirgefäß zurückbleibende Portion, und die Temperatur bei welcher die Flüssigkeit kocht, steigt allmählig.

3173. Der Alkohol löst einige Tausendtel Schwefel auf. Die in der Siedhitze gesättigte Auflösung setzt beim Erkalten kleine körnige, stark glänzende und fast farblose Krystalle ab. Diese Auflösung riecht eigenthümlich und unangenehm nach Schwefelleber. Das Wasser fällt den Schwefel daraus. Um eine mehr schwefelhaltige Auflösung zu bereiten, gebrauchte Lauraguais den Kunstgriff und brachte beide Körper in Dampfgestalt zusammen. Zu dem Ende läßt man den Schwefel in einem Destillirgefäß kochen, das mit einem Helm versehen ist, in welchem man eine Flasche mit Alkohol hängt. Es verdichtet sich eine röthlichgelbe Flüssigkeit, welche Schwefelwasserstoff enthält, der auf Kosten des Alkohols gebildet worden und die Eigenschaft besitzt, Metallauflösungen zu fällen. Lauraguais schätzt die auf diese Weise vom Alkohol aufgelöste Schwefelmenge ungefähr auf 1 Prozent.

Der Alkohol löst auch den Phosphor auf, und dieser erfordert zur Auflösung 320 Th. kalten und 240 Th. kochenden Alkohol; beim Wiedererkalten setzt sich der überschüssig aufgelöste Phosphor wieder ab. Wird die gesättigte Auflösung mit der Luft in Berührung gebracht, so leuchtet sie im Dunkeln, besonders wenn man sie mit Wasser mischt. Setzt man eine zur Hälfte mit einer solchen Auflösung gefüllte Flasche in ein Gefäß mit kochendem Wasser, so bilden die phosphorhaltigen Alkoholdämpfe, welche aus der Flasche fortgehen, noch ehe die Flüssigkeit den Siedepunkt erreicht, im Dunkeln eine mehrere Zoll hohe schwache Flamme, die aber nicht wärmt.

Das Chlor wird durch den Alkohol absorbirt, dieser dadurch aber zersetzt. Es bildet sich viel Salzsäure und verschiedene Produkte, welche wir weiter unten betrachten werden. Diese Produkte sind Essigäther, ein chlorhaltiges Oel, welches ich Chloralkoholöl nenne und endlich zwei sehr aus-

gezeichnete Körper, welche Chloral und Chloroform genannt wurden.

3174. Das Brom wirkt ohne Zweifel ganz ähnlich wie das Chlor auf den Alkohol. Man kennt wenigstens bereits das **Bromal** und **Bromoform**.

Um Bromal darzustellen, gießt Löwig Brom in absoluten Alkohol. Es findet dann eine lebhafte Reaction statt, begleitet von beträchtlicher Wärmeentbindung, wobei viel Bromwasserstoffsäure gebildet wird. Mit der Flasche, in welcher das Gemisch gemacht wird, verbindet man drei woulf'sche Flaschen; die erste bleibt leer, in die zweite gibt man Wasser und in die dritte eine Alkaliauflösung. Die Reaction hat erst dann vollständig statt gefunden, nachdem man zu einem Theil Alkohol ungefähr 15—20 Th. Brom gegeben hat.

In der leeren Flasche findet man Bromal, Hydrobromäther und eine krystallinische Substanz, welche man für Bromkohlenstoff hält. In der Flasche, in welcher das Gemenge gemacht worden, bleibt Bromal mit Bromalkoholöl gemischt zurück.

Man gibt die Produkte dieser beiden Flaschen zusammen und schüttelt sie mit Schwefelsäure, welche das Bromal abscheidet. Eine ähnliche Behandlung wird noch ausführlicher beim Chloral beschrieben werden.

Das Bromal ist flüssig, farblos, fühlt sich fett an und macht auch auf Papier Flecken, welche aber an der Luft wieder verschwinden, indem sich das Bromal verflüchtigt und zwar ohne eine Veränderung zu erleiden. Es löst sich im Wasser auf. Wird die Auflösung abgedampft, so erhält man große Krystalle von wasserhaltigem Bromal. Dieses ist äußerst leicht schmelzbar und zerfließt schon in der Hand. Das wasserfreie Bromal zieht die Feuchtigkeit der Luft an und liefert dann Krystalle, welche denen des hydratischen Bromals sehr ähnlich sind. Die konzentrirte Schwefelsäure entzieht dem wasserhaltigen Bromal das Wasser und es bildet sich wieder wasserfreies Bromal. Letzteres löst Brom auf, ohne eine Veränderung zu erleiden; ebenso löst es auch Schwefel und Phosphor auf. Die wasserfreien Alkalien verändern es nicht; dagegen entziehen die wasserhaltigen Alkalien ihm Brom und

verwandelt es in Bromoform. Zugleich bildet sich etwas ameisensaures Alkali.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Bromals wird wahrscheinlich durch $C^8 H^2 O^2 Br^6$ und die des hydratischen Bromals durch $C^8 H^2 O^2 Br^6, H^4 O^2$ ausgedrückt.

Die Details über diesen Körper und die Theorie seiner Reaction werden viel leichter begreiflich seyn, nachdem wir zuvor das Chloral und Chloroform näher betrachtet haben werden, indem zwischen beiden Körpern eine vollkommene Analogie zu existiren scheint.

Noch kennt man kein Jodal, weiter unten aber wird das Jodoform abgehandelt werden.

Das Jod ist im Alkohol ziemlich auflöslich und färbt diesen braun. Bereitet man eine in der Wärme gesättigte Auflösung, so setzt diese beim Erkalten wieder kleine glänzende Krystalle von Jod ab. Durch Wasser wird diese Auflösung getrübt und Jod als braunes Pulver daraus gefällt. Sie zersetzt sich allmählig, besonders unter Einwirkung der Wärme; es bildet sich dann Jodwasserstoffsäure und zuletzt verbreitet sich ein ätherähnlicher Geruch. Es würde interessant seyn, den Alkohol der Einwirkung des Jods, z. B. bei 100° Hitze auszusetzen, und dann die mit der Jodwasserstoffsäure zugleich sich bildenden Produkte näher zu untersuchen.

3175. Das Kalium und Natrium zersetzen den Alkohol langsam, läßt man aber Wärme mitwirken, so entwickelt sich sehr viel Kohlenwasserstoff.

3176. Die Einwirkung der Säuren auf den Alkohol ist so merkwürdig, daß wir uns ganz ausführlich in den folgenden Artikeln darüber verbreiten müssen. Es löst derselbe fast alle starken Säuren auf und liefert, indem er auf dieselben reagirt, dreierlei Produkte damit.

Bald verliert er die Hälfte seines Wassers und verwandelt sich in Aether; auf solche Weise wirken die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsenicksäure und Fluoborsäure auf ihn.

Bald bemächtigt sich die Säure des Kohlenwasserstoffs und bildet mit dieser Basis Neutralsalze. Dieser Fall findet statt bei der Chlor-, Jod- und Brom-Wasserstoffsäure, ferner bei

der Oxalsäure, Benzoesäure und den meisten übrigen Säuren.

Bald verbinden sich die Säuren mit Doppeltkohlenwasserstoff, aber so daß sie saure Salze bilden, welche, wenn sie mit Mineralbasen neutralisirt werden, eigenthümliche Doppelsalze geben. Dieß sind die sauren Salze des Kohlenwasserstoffs, welche als Schwefel- Phosphor- und Oxal-Weinsäure bekannt sind. Bis jetzt sind es bloß die Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure, die man auf diese Weise mit dem Doppeltkohlenwasserstoff verbinden konnte.

Endlich wirken die Säuren auch auf den Alkohol, wie auf einen brennbaren Körper und treten ihm Sauerstoff ab; dieß ist der Fall bei der Chlorsäure, Bromsäure, Chromsäure rc.

Die wasserfreie Schwefelweinsäure löst sich in reinem Alkohol auf und liefert sogleich ein Bisulphat von Kohlenwasserstoff, das weiter unten beschrieben werden wird unter dem Namen Aethionsäure. Zugleich bildet sich auch wasserhaltige Schwefelsäure.

Mischt man konzentrirte Schwefelsäure mit Alkohol, so wird viel Wärme frei; es bildet sich auch ein doppeltschwefelsaurer Kohlenwasserstoff, dieser aber ist die Schwefelweinsäure. Zugleich nimmt ein Antheil Schwefelsäure noch mehr Wasser auf. Enthält aber die Schwefelsäure schon zu viel Wasser, so wirkt sie nicht schon beim bloßen Mischen auf den Alkohol ein; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so wird dadurch die Reaction bewirkt und man erhält ebenfalls Schwefelweinsäure.

Erhitzt man zwei Theile konzentrirte Schwefelsäure mit einem Theil Alkohol, so erhält man das unter dem Namen Aether bekannte Produkt, welches Alkohol ist, der die Hälfte seines Wassers abgegeben hat.

Erhitzt man drei Theile Schwefelsäure und einen Theil Alkohol, so erhält man auch noch Aether, aber es bildet sich dann zugleich auch eine Substanz, die man schweres Weinöl genannt hat.

Erhitzt man endlich drei und einen halben oder vier Theile Schwefelsäure und einen Theil Alkohol, so entbindet sich hauptsächlich Doppeltkohlenwasserstoff; zugleich bildet sich

auch Aether und schweres Weinöl, allein viel weniger als in den vorerwähnten Fällen.

Die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf den Alkohol ist bisher noch nicht näher erforscht worden. Die wasserhaltige Phosphorsäure löst sich sehr leicht in dieser Flüssigkeit auf und gibt sogleich, leichter aber noch unter Mitwirkung einer gelinden Wärme, Schwefelweinsäure. Erhitzt man das Gemenge noch stärker, so bekommt man Aether.

Die Arseniksäure gibt mit dem Alkohol auch Aether, noch aber hat man die Bildung einer Arsenikweinsäure nicht nachgewiesen.

Auf gleiche Weise verhält sich die Fluoborsäure.

Der Alkohol und die Salpetersäure reagiren sehr heftig aufeinander. Mischt man Alkohol mit dem gleichen Gewichte rauchender Salpetersäure, so erhitzt sich das Gemenge sehr stark, fügt man aber zugleich noch etwas konzentrirte Schwefelsäure hinzu, so kann selbst eine Entzündung statt finden. Wendet man weniger starke Salpetersäure an, und erwärmt das Gemenge gelinde, so kocht es bald. Fährt man fort zu feuern, so wird die Reaction so lebhaft, daß selbst eine Explosion erfolgen kann. Es entbindet sich nun Kohlensäure, Stickstoffoxyd und Salpeteräther; in der Flüssigkeit erzeugt sich zugleich Essigsäure, Oxalwasserstoffsäure und auch Oxalsäure. Letztere kann sogar krystallinisch dargestellt werden, obschon in geringer Menge.

Gehörig verdünnter Alkohol kann mit Chlorsäure und Bromsäure gemischt werden, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Wasserfreier Alkohol verhält sich dagegen nicht so; die Bromsäure verwandelt ihn in Essigäther, während Brom frei wird. Die konzentrirte Chlorsäure verwandelt ihn in konzentrirte Essigsäure, ohne daß dabei Kohlensäure gebildet wird. Dieser Versuch ist mit Gefahr verbunden, indem das Gemenge oft explodirt. Mischt man die Chlorsäure nur mit wenig Alkohol, so entzündet sich dieser und verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Säure. Ist der Alkohol mit einer größern Menge Wassers verdünnt, so verwandelt ihn die Chlorsäure in Essigäther.

3177. Der Alkohol und die Säuren bieten schon durch bloßes Vermengen miteinander eine andere Reihe von Erscheinungen dar, welche Chevreul zuerst beobachtete und über die Pelouze später sehr interessante Untersuchungen anstellte.

Der Alkohol, der Aether, der Essigäther und ohne Zweifel viele ähnliche Flüssigkeiten hüllen mehr oder minder die Eigenschaften selbst der kräftigsten Säuren ein. So reagirt z. B. die konzentrirte mit Alkohol gemischte Schwefelsäure auf kein neutrales kohlensaures Salz; dagegen aber wirkt sie auf das essigsaure Kali ein und entbindet daraus ziemlich viele Dämpfe von Essigsäure gemengt mit Essigäther.

Salzsäure im Alkohol aufgelöst, wirkt ebenfalls nicht auf kohlensaures Kali, zersetzt aber die Kreide, den Marmor und die Carbonate vom Strontian, der Magnesia und dem Natron.

Die Salpetersäure mit Alkohol gemischt, zersetzt das kohlensaure Kali nicht; sie wirkt dagegen lebhaft auf den kohlensauren Kalk und Strontian und langsam auf die Carbonate von Magnesia, Baryt und Natron.

Die Essigsäure, Weinsteinsäure und Paraweinsteinsäure im Alkohol aufgelöst, zersetzen kein kohlensaures Salz.

Die Zitronensäure mit Alkohol gemischt, zersetzt das Kali- und Magnesiacarbonat, wirkt aber nicht auf das Baryt-, Strontian- und Kalksalz.

Die Oxalsäure wirkt auf die Strontian-, Kalk- und Magnesiacarbonate, zersetzt aber die von Kali und Kalk nicht.

Diese Versuche zeigen, daß eine alkoholhaltige Flüssigkeit gegen die Reactionspapiere und gegen gewisse Reagentien neutral sich verhalten kann, obschon sie eigentlich sehr sauer ist. Selbst etwas Wasser würde nicht hinreichen, um die saure Reaction hervorzurufen, denn wenn man Essigsäure im Alkohol aufgelöst mit einer wäßrigen Auflösung von kohlensaurem Kali mischt, so wird dieses letztere Salz unverändert wieder gefällt.

Diese verschiedenen Thatsachen lassen sich nicht genügend erklären. Man sieht wohl, daß der Alkohol, der die Elektrizität nicht leitet, mit den Säuren schlecht leitende Gemenge bildet; wenn aber diese Ursache allein diese Erschei-

nungen hervorriefe, so könnte gar keine Reaction statt finden, was doch offenbar gegen die Erfahrung spricht. Man muß also den Grund in der verschiedenen Löslichkeit der angewandten oder erzeugten Substanzen suchen und in diesen Erscheinungen eine neue Anwendung der Berthollet'schen Gesetze erblicken.

3178. Der Alkohol löst das Kali- und Natronhydrat auf. Im ersten Augenblick lösen sich diese Körper darin auf, ohne eine Veränderung zu bewirken, allein nach einigen Stunden beginnt eine Reaction, die Flüssigkeit färbt sich gelb, wird nach und nach immer dunkler und zuletzt ganz braun. Die Veränderung, welche der Alkohol unter diesen Umständen erleidet, ist noch nicht näher untersucht worden. Gewiß ist es, daß die Luft dabei eine bedeutende Rolle spielt, allein man kann nicht sagen, ob der Alkohol und das Alkali bei Ausschluß der Luft sich nicht verändern würden. Bis jetzt hat man die Produkte, die aus der Reaction hervorgehen, welche bei dem Kontakte der Luft statt findet, noch nicht näher untersucht. Es scheint sich ein Harz und Essigsäure zu bilden. Die Flüssigkeit setzt kein kohlensaures Kali ab; und wenn man sie abdampft, so tritt ein Konzentrationsgrad ein, bei welchem die braune Substanz zerstört wird und sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit eine Kohlenkruste bildet, unter welcher man geschmolzenes farbloses Kalihydrat findet. In diesem Zustand enthält es genau so viel Wasser als es Krystallisationswasser bedarf und erstarrt dann beim Erkalten. Während die braune Substanz zerstört wird, bildet sich etwas Kohlensäure, die sich mit dem Alkali vereinigt.

Das Lithion, der Strontian und selbst der Kalk lösen sich als Hydrate im Alkohol nur in geringer Menge auf. Es scheint aber, als ob der Alkohol mit diesen Basen eigentliche unlösliche Verbindungen bilden könne. Indessen wird er alkalisch, aber die Reaction wird erst nach der Verdampfung des größten Theils vom Alkohol bemerkbar. Das Ammoniak wird vom Alkohol in bedeutender Menge absorbirt.

Der Alkohol löst die Sulphuride der Leichtmetalle auf, und zwar die höchsten Schweflungsstufen am leichtesten.

3179. Unter den Chloriden, Bromiden und Jodiden die in Wasser löslich sind, gibt es nur Wenige, die sich nicht zu-

Manganchlorid löst sich im Alkohol unter Ent-
ärme auf und die konzentrirte Flüssigkeit lie-
welche 52 Proz. Alkohol enthalten.
erhielt sogar Verbindungen des Alkohols mit
des Magnesiums und des Eisens. Es ist höchst
daß viele wasserfreie Chloride dieselbe Eigen-

interessant, in dieser Beziehung die weingeisti-
gen der Sulphuride und Cyanide der Alkalime-
u untersuchen. Vielleicht bekäme man Verbin-
che höchst merkwürdige Reactionen darböten.
Der Alkohol verbindet sich auch mit den Salzen
le derselben mehr oder minder leicht auf, indem
n krystallisirbare Verbindungen bildet, in welchen
des Krystallisationswassers spielt. Um ähnliche
n darzustellen, müssen sowohl der Alkohol als die
an anwendet, vollkommen wasserfrei seyn. Gra-
ige Verbindungen dieser Art untersucht.
petersaure Magnesia z. B. löst sich im Alkohol in
er Menge auf, daß nur vier Theile kalten und
kochenden Alkohols erforderlich sind, um 1 Th.
s aufzunehmen. Beim Erkalten setzen die heißen
perlmutterglänzende Krystalle ab, welche schmelz-
73 Proz. Alkohol enthalten.
asserfreie salpetersaure Kalk löst sich im Alkohol
f, aber die Flüssigkeit krystallisirt nur bei starker
Verbindung gleicht der vorigen und enthält 41 Proz.

Nach dem Wasser wird der Alkohol am häufig-
flösungsmittel gebraucht. In der Hauswirth-
t man ihn vielfach an. Mit Wasser verdünnt,
emein getrunken. Man gebraucht ihn als Auflö-
bei Bereitung der Firnisse. Er ist Bestandtheil
ichen Getränke, und zwar des Weins, des Biers,
aller gegohrenen Flüssigkeiten. In der Medizin
ihn als Auflösungsmittel der wirksamen Stoffe
Arzneikörper an; die so erhaltenen Produkte
uren.

gleich auch im Alkohol auflösen. Man benützt diese Eigenschaft bei der Analyse, um einige Verbindungen dieser Gattung zu scheiden, z. B. um Chlorchrom, welches im Alkohol löslich ist, von darin unlöslichem Chlorblei zu trennen. Im Allgemeinen sind die genannten Verbindungen im Alkohol minder löslich als im Wasser.

Man benützt auch diese auflösende Eigenschaft des Alkohols, um gefärbte Flammen zu erzeugen. Mit einer weingeistigen Auflösung des Chlorkupfers erhält man grüne Flammen; das Chlorstrontium gibt eine purpurrothe Flamme; selbst das Chlornatrium verändert die Alkoholflamme und ertheilt ihr ein bleiches Ansehen.

Der Alkohol löst nicht nur diese binären Verbindungen auf, sondern verbindet sich auch mit ihnen und spielt die nämliche Rolle wie das Krystallisationswasser.

So viel ich weiß, verdankt man Hellot die erste Beobachtung dieser Art. Er hat eine eigentliche krystallisirbare Verbindung zwischen dem Alkohol und dem Antimonchlorür entdeckt. Diese Verbindungen sind weder genau untersucht, noch scharf bestimmt, aber sie verdienen gewiß die Aufmerksamkeit der Beobachter. Wir führen hier einige Beispiele dieser Gattung von Verbindungen an, mit welchen Graham Versuche angestellt hat.

Das trockne Chlorcalcium verbindet sich mit Alkohol unter Wärmeentbindung und löst sich in dieser Flüssigkeit auf. Die Temperatur erhebt sich zuweilen bis zum Siedepunkt. Die Auflösung ist dick, klebrig und durchsichtig; sie kocht bei 86°. Läßt man sie im gesättigten Zustande erkalten, so liefert sie rechtwinkelige blättrige Krystalle. Der Luft ausgesetzt, ziehen diese schnell Feuchtigkeit an. Diese Verbindung enthält ungefähr 62 Proz. Alkohol.

Das wasserfreie Zinkchlorid verbindet sich gleichfalls mit Alkohol und liefert eine Auflösung, welche, nachdem sie konzentrirt und wieder abgekühlt worden, zähflüssig und klebrig wie stark eingekochter Syrup erscheint. Sie setzt bald unregelmäßige Krystalle ab, welche ungefähr 15 Proz. Alkohol enthalten.

Auch das Manganchlorid löst sich im Alkohol unter Entbindung von Wärme auf und die konzentrirte Flüssigkeit liefert Krystalle, welche 52 Proz. Alkohol enthalten.

Graham erhielt sogar Verbindungen des Alkohols mit den Chloriden des Magnesiums und des Eisens. Es ist höchst wahrscheinlich, daß viele wasserfreie Chloride dieselbe Eigenschaft besitzen.

Es wäre interessant, in dieser Beziehung die weingeistigen Auflösungen der Sulphüride und Cyanide der Alkalimetalle näher zu untersuchen. Vielleicht bekäme man Verbindungen, welche höchst merkwürdige Reactionen darböten.

3180. Der Alkohol verbindet sich auch mit den Salzen und löst viele derselben mehr oder minder leicht auf, indem er mit einigen krystallisirbare Verbindungen bildet, in welchen er die Rolle des Krystallisationswassers spielt. Um ähnliche Verbindungen darzustellen, müssen sowohl der Alkohol als die Salze, die man anwendet, vollkommen wasserfrei seyn. Graham hat einige Verbindungen dieser Art untersucht.

Die salpetersaure Magnesia z. B. löst sich im Alkohol in so bedeutender Menge auf, daß nur vier Theile kalten und zwei Theile kochenden Alkohols erforderlich sind, um 1 Th. dieses Salzes aufzunehmen. Beim Erkalten setzen die heißen Auflösungen perlmutterglänzende Krystalle ab, welche schmelzbar sind und 73 Proz. Alkohol enthalten.

Der wasserfreie salpetersaure Kalk löst sich im Alkohol sehr leicht auf, aber die Flüssigkeit krystallisirt nur bei starker Kälte. Die Verbindung gleicht der vorigen und enthält 41 Proz. Alkohol.

3181. Nach dem Wasser wird der Alkohol am häufigsten als Auflösungsmittel gebraucht. In der Hauswirthschaft wendet man ihn vielfach an. Mit Wasser verdünnt, wird er allgemein getrunken. Man gebraucht ihn als Auflösungsmittel bei Bereitung der Firnisse. Er ist Bestandtheil der gewöhnlichen Getränke, und zwar des Weins, des Biers, Ciders und aller gegohrenen Flüssigkeiten. In der Medizin wendet man ihn als Auflösungsmittel der wirksamen Stoffe vieler rohen Arzneikörper an; die so erhaltenen Produkte heißen Tinkturen.

Im Handel findet man nie absoluten Alkohol, sondern dieser enthält stets etwas Wasser, und heißt dann Weingeist; der schwächste aber wird Branntwein genannt.

Der Werth des Branntweins richtet sich nicht immer nach dem Gehalt an absolutem Alkohol, sondern hängt auch größtentheils von seinem Aroma oder seinem eigenthümlichen Geschmack ab. Die Weingeistsorten dagegen werden immer nach ihrem Alkoholgehalt gewürdigt.

Im Handelsverkehr verlangt man daher ein Mittel, wodurch man schnell und sicher den Alkoholgehalt einer jeden geistigen Flüssigkeit bestimmen kann.

Dieses Problem würde einige Schwierigkeiten darbieten, wenn es sich nämlich darum handelt, eine Flüssigkeit zu prüfen, die zugleich Alkohol, Wasser und irgend eine salzige oder zuckerige Substanz enthält. Man müßte dann Methoden anwenden, welche weiter unten beschrieben sind, wo von der Prüfung der Weine auf ihren Alkoholgehalt die Rede ist.

Handelt es sich dagegen um die Untersuchung einer Flüssigkeit, die nur aus Alkohol und Wasser besteht, so ist es schon hinreichend ihre Dichtigkeit und ihre Temperatar zu bestimmen, denn man hat Tafeln entworfen, welche dann unmittelbar den Gehalt dieser Getränke angeben.

Ehedem begnügte man sich mit sehr unvollkommnen Verfahrungsarten. Noch vor 100 Jahren schrieb man vor, Schießpulver in einen Löffel zu thun, Weingeist darauf zu gießen und diesen dann anzuzünden. Wenn das Pulver Feuer fing, so wurde der Weingeist für gut gehalten; im entgegengesetzten Falle aber wurde er verworfen. Es ist klar, daß der spirituöse Theil, nachdem er verbrannt ist, einen wäßrigen Rückstand hinterläßt, und daß daher das Pulver mit ein und demselben Weingeiste entweder sich entzünden, oder auch ganz unverbrannt und feucht liegen bleiben konnte, je nachdem man wenig oder viel vom letztern nahm. Diese Probe wurde also aufgegeben.

Schüttelt man Branntwein stark in einer Flasche, so bilden sich auf der Oberfläche desselben eine Menge Tröpfchen, und man sagt dann der Weingeist perlt. Diese Eigenschaft besitzt der Branntwein, der die holländische Probe

t, oder auf Cartiers Aräometer 19° zeigt und ungefähr Hälfte seines Volums absoluten Alkohol enthält. Diese anntweinsorte gab einen festen Anhaltspunkt, auf welchen n alle im Handel vorkommenden Weingeistsorten bezog.

Man nennt demnach Dreifünftel Spiritus denjeni-, von welchem 3 Volume mit 2 Volumen Wasser ge-cht, 5 Volume Branntwein von 19° oder von der hollän-hen Probe geben;

Dreisechstel Spiritus ist derjenige, von welchem Maaß mit 3 Maaß Wasser gemischt, 6 Maaß Branntwein 1 19° geben. Dieser Dreisechstel Spiritus ist der gewöhn-e Weingeist des Handels, welcher auf Cartiers Aräome-33° zeigt;

Dreisiebentel Spiritus ist ein Weingeist, von dem Maaß mit 4 Maaß Wasser gemischt, 7 Maaß Branntwein 1 19° geben. Man muß also die Bedeutung dieser allge-in üblichen Ausdrücke kennen.

In Frankreich ist das gesetzlich eingeführte Aräometer, ttelst dessen man den Alkoholgehalt der käuflichen Weingeist-d Branntweinsorten bestimmt, das Alkoholmeter von Gay-ssac, welches unmittelbar die Volumprozente von absolu-1 Alkohol angibt, die in der zu prüfenden Flüssigkeit enthal-sind. Der Versuch muß bei 15° C gemacht werden. Ist die mperatur höher oder niedriger, so findet man aus den sorg-tig berechneten Korrectionstafeln unmittelbar den wahren halt der Flüssigkeit. Dieses Instrument nebst der Anwei-ıg und den Tafeln liefert Collardeau in Paris.

Marozeau hat eine Reihe von Versuchen damit ge-cht, um die den verschiedenen Graden des Instrumens ent-echenden Dichtigkeiten zu bestimmen. Wir geben hier diese fel, welche uns als Vergleichungspunkt dienen wird.

Die Alkoholmetergrade drücken die Prozente des bei der mperatur von 15° C in der Flüssigkeit enthaltenen absolu-1 Alkohols in Volumen aus.

Grade des Alkohols.	Spezifisches Gewicht.	Grade des Alkohols.	Spezifisches Gewicht.	Grade des Alkohols.	Spezifische Gewicht.
0	1,000	34	0,962	68	0,896
1	0,999	35	0,960	69	0,893
2	0,997	36	0,959	70	0,891
3	0,996	37	0,957	71	0,888
4	0,994	38	0,956	72	0,886
5	0,993	39	0,954	73	0,884
6	0,992	40	0,953	74	0,881
7	0,990	41	0,951	75	0 879
8	0,989	42	0,949	76	0,876
9	0,988	43	0,948	77	0,874
10	0,987	44	0,946	78	0,871
11	0,986	45	0,945	79	0,868
12	0,984	46	0,943	80	0,865
13	0,983	47	0,941	81	0,863
14	0,982	48	0,940	82	0,860
15	0,981	49	0,938	83	0,857
16	0,980	50	0,936	84	0,854
17	0,979	51	0,934	85	0,851
18	0,978	52	0,932	86	0,848
19	0,977	53	0,930	87	0,845
20	0,976	54	0,928	88	0,842
21	0,975	55	0,926	89	0,838
22	0,974	56	0,924	90	0,835
23	0,973	57	0,922	91	0,832
24	0,972	58	0,920	92	0,829
25	0,971	59	0,918	93	0,826
26	0,970	60	0,915	94	0,822
27	0,969	61	0,913	95	0,818
28	0,968	62	0,911	96	0,814
29	0,967	63	0,909	97	0,810
30	0,966	64	0,906	98	0,805
31	0,965	65	0,904	99	0,800
32	0,964	66	0,902	100	0,795
33	0,963	67	0,899		

Die Tafeln, welche Gay-Lussac bekannt gemacht hat, können auch durch folgende von Francoeur angegebene Formel ersetzt werden, nach welcher die von der Temperatur herrührenden Unterschiede corrigirt werden können:

Alkoholgehalt = c + 0, 4 t

wenn c den Alkoholmetergrad und t die Temperatur über oder unter 15° ausdrückt. Ist also z. B. der Alkoholmetergrad 70° und die Temperatur 25°, so würde man haben:

Alkoholgehalt = 70 — (0, 4 × 10 = 66

Wenn der Alkoholmeter 70° zeigte und die Temperatur wäre 5°, so hätte man:

Alkoholgehalt = 70 + (0, 4 × 10 = 74.

3182. Außer dem Alkoholmeter von Gay-Lussac gebraucht man im Handel auch eine Branntweinwage, bekannt unter dem Namen von Cartiers Aräometer. Der allgemeine Gebrauch dieses Instrumentes machte, daß man sowohl im Handel als auch bei den Chemikern sehr vertraut mit den Graden dieses Aräometers wurde, denn man bedient sich nun seit langer Zeit schon desselben, um den Gehalt der schwächern Alkoholsorten zu bestimmen.

Marozeau hat auch dafür eine Tafel entworfen, in welcher für die Grade des Cartier'schen Aräometer die entsprechenden Dichtigkeiten angegeben sind und wodurch dieses Instrument mit dem Alkoholmeter ziemlich nahe vergleichbar wird. Ich sage ziemlich nahe, denn nicht selten findet man Cartier'sche Aräometer, welche fast um einen Grad unrichtig sind, und fast alle, statt im destillirten Wasser auf Null zu stehen, zeigen eigentlich einen halben oder dreiviertel Grade.

Die Versuche wurden bei 12,5° C. gemacht.

Grade nach Cartier.	Spezifisches Gewicht.	Grade nach Cartier.	Spezifisches Gewicht.	Grade nach Cartier.	Spezifisches Gewicht.
10	1,000	22	0,916	34	0,845
11	0,992	23	0,909	35	0,840
12	0,985	24	0,903	36	0,835
13	0,977	25	0,897	37	0,830
14	0,970	26	0,891	38	0,825
15	0,963	27	0,885	39	0,819
16	0,956	28	0,879	40	0,814
17	0,949	29	0,872	41	0,809
18	0,942	30	0,867	42	0,804
19	0,935	31	0,862	43	0,799
20	0,929	32	0,856	44	0,794
21	0,922	33	0,851		

3183. Die Versuche Gay-Lussacs sind mit äußerster Sorgfalt und Genauigkeit angestellt, aber dieser Gelehrte hat nur die auf die Anwendung seines hunderttheiligen Alkoholmeters sich beziehenden Grade bekannt gemacht, ohne das spezifische Gewicht anzugeben, von dem er bei Bestimmung dieser Grade ausgegangen ist.

Da zuweilen der Fall eintritt, daß man, um den Gehalt eines Alkohols aufzufinden, das spezifische Gewicht desselben bestimmt, so wünscht man etwas Genaueres als die bereits angeführte Tafel von Marozeau zu haben; denn in dieser sind bloß aus den beobachteten Alkoholmetergraden die Dichtigkeiten bestimmt worden, was keine große Genauigkeit geben konnte.

Tralles in Berlin hat 1811 eine Reihe von Tafeln bekannt gemacht, welche er nach den Versuchen Gilpins entwarf, von denen später noch die Rede seyn wird. Ist das spezifische Gewicht eines alkoholhaltigen Gemisches gegeben, so läßt sich aus diesen Tafeln ganz genau der Gehalt an absolutem Alkohol finden. Diese Tafeln finden jedesmal dann eine nützliche Anwendung, wenn man das spezifische Gewicht einer alkoholhaltigen Mischung bestimmt hat, um daraus den wahren Gehalt zu finden.

Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.	Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.	Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.	Volum-Alkoholprozente.	Spezif. Gewicht der Flüssigkeit bei + 15,5° C.	Differenz zwischen dem spezif. Gewicht.
0	0,9991	—	27	0,9679	10	54	0,9254	21	78	0,8685	27
1	9976	15	28	9668	11	55	9234	20	79	8658	27
2	9961	15	29	9657	11	56	9213	21	80	8631	27
3	9947	14	30	9646	11	57	9192	21	81	8603	28
4	9933	14	31	9634	12	58	9170	22	82	8575	28
5	9919	14	32	9622	12	59	9148	22	83	8547	28
6	9906	13	33	9609	13	60	9126	22	84	8518	29
7	9893	13	34	9596	13	61	9104	22	85	8488	30
8	9881	12	35	9583	13	62	9082	22	86	8458	30
9	9869	12	36	9570	13	63	9059	23	87	8428	30
10	9857	12	37	9556	14	64	9036	23	88	8397	31
11	9845	12	38	9541	15	65	9013	23	89	8365	32
12	9834	11	39	9526	15	66	8989	24	90	8332	33
13	9823	11	40	9510	16	67	8965	24	91	8299	33
14	9812	11	41	9494	16	68	8941	24	92	8265	34
15	9802	10	42	9478	16	69	8917	24	93	8230	35
16	9791	11	43	9461	17	70	8892	25	94	8194	36
17	9781	10	44	9444	17	71	8867	25	95	8157	37
18	9771	10	45	9427	17	72	8842	25	96	8118	39
19	9761	10	46	9409	18	73	8817	25	97	8077	41
20	9751	10	47	9391	18	74	8791	26	98	8034	43
21	9741	10	48	9373	18	75	8765	26	99	7988	46
22	9731	10	49	9354	19	76	8739	26	100	7939	49
23	9720	11	50	9335	19	77	8712	27			
24	9710	10	51	9315	20						
25	9700	10	52	9295	20						
26	9689	11	53	9275	20						

3184. Da die vorstehende Tafel für die Temperatur von 15,5° C berechnet ist, so ist erforderlich, daß die bei an-

dern Temperaturen erhaltene Resultate korrigirt werden,
man den Alkoholgehalt, den sie ausdrücken, danach bestim
kann. Dieß geschieht sehr leicht mit Hilfe der folgenden T
welche die Zahlen angibt, die man entweder zu dem sp
Gewichte addiren oder davon abziehen muß, um die D
tigkeit zu erhalten, welche der Temperatur von 15,5°
spricht.

In dieser Tafel ist zugleich die Ausdehnung des Gl
bei der Korrectur der Dichtigkeiten berücksichtigt, und es
dieß demnach die absoluten Dichtigkeiten.

Tafel II.

Volum-Alkohol-Prozente.	Dichtigkeit bei 15,55° C.	Zahlen, welche, wenn sie zu der Dichtigk addirt werden, das spezif. Gewicht d Flüssigkeit bei der in der Spalte bemer ten Temperatur angeben.					
		+12,78	+10	+7,22	+4,44	+1,67	−
0	0,9991	4	7	9	9	9	
5	0,9919	4	7	9	10	10	
10	0,9857	5	9	12	14	15	
15	0,9802	6	12	17	21	23	
20	0,9751	8	16	23	29	35	
25	0,9700	10	21	31	39	48	
30	0,9646	13	26	39	51	62	
35	0,9583	16	31	46	61	75	
40	0,9510	18	35	52	70	87	1
45	0,9427	19	39	57	76	94	1
50	0,9335	20	40	60	80	99	1
55	0,9234	21	42	63	84	104	1
60	0,9126	22	43	65	86	107	1
65	0,9013	22	45	67	88	109	1
70	0,8892	22	45	68	90	112	1
75	0,8765	23	46	68	91	113	1
80	0,8631	23	47	70	92	115	1
85	0,8488	23	47	70	93	116	1
90	0,8332	24	48	71	94	117	1

Fortsetzung der Tafel II.

Dichtigkeit bei 15,55° C.	Zahlen, die, wenn sie von der Dichtigkeit abgezogen werden, das spezifische Gewicht der Flüssigkeit bei der in der Spalte bemerkten Temperatur angeben.						
	18,33° C.	21,11° C.	23,89° C.	26,27° C.	29,44° C.	32,22° C.	35° C.	37,78° C.
0,9991	5	11	17	24	32	40	50	60
9919	5	11	18	25	33	42	51	62
9857	6	13	20	29	37	47	57	68
9802	7	15	25	34	44	55	67	79
9751	9	19	30	41	53	66	79	63
9700	11	24	36	50	63	78	93	109
9646	14	28	43	59	75	91	108	125
9583	17	33	50	68	86	104	122	141
9510	18	37	56	75	94	114	134	154
9427	20	40	60	80	101	122	143	164
9385	21	42	63	84	106	128	150	178
9236	22	43	65	87	109	132	155	173
9126	22	44	67	90	113	136	159	178
9013	22	45	68	92	115	138	162	183
8892	23	46	69	93	117	141	165	187
8765	23	46	70	94	119	143	167	190
8631	23	47	71	96	120	144	169	192
8488	24	48	72	96	121	145	170	195
8332	24	48	72	97	121	146	171	196

3185. Die folgende Tafel gibt die scheinbaren Dichtig-
n an, so wie man sie unmittelbar erhält, wenn man den
hol in einem Glasgefäß wägt, ohne eine Korrection für
Ausdehnung dieses letztern zu machen. Sie ist also beque-
als die vorige und vereinfacht die Berechnung.

Tafel III.

Alkohol-Prozente.	Temperatur				
	+ 1,11° C.	+ 1,67° C.	+ 4,44° C.	+ 7,22° C.	+ 10° C.
0	9994	9997	9997	9968	9997
5	9924	9926	9926	9926	9925
10	9868	9868	9868	9867	9865
15	9823	9822	9820	9817	9813
20	9786	9782	9777	9772	9768
25	9752	9745	9737	9729	9720
30	9715	9705	9694	9683	9671
35	9668	9655	9641	9627	9612
40	9609	9594	9577	9560	9544
45	9535	9518	9500	9482	9464
50	9449	9431	9413	9393	9374
55	9354	9335	9316	9295	9275
60	9249	9230	9210	9189	9168
65	9140	9120	9099	9078	9056
70	9021	9001	8980	8958	8936
75	8896	8875	8854	8832	8810
80	8764	8734	8721	8699	8676
85	8623	8601	8579	8556	8533
90	8469	8446	8423	8401	8379

Alkohol-Prozente.	Temperatur				
	+ 15,56° C.	+ 18,33° C.	+ 21,11° C.	+ 23,89° C.	+ 26,67° C.
0	9991	9987	9981	9976	9970
5	9919	9915	9909	9903	9897
10	9857	9852	9845	9839	9831
15	9802	9796	9788	9779	9771
20	9751	9743	9733	9723	9713
25	9700	9690	9678	9666	9653
30	9646	9633	9619	9605	9590
35	9583	9567	9551	9535	9518
40	9510	9493	9474	9456	9438
45	9427	9408	9388	9369	9350
50	9335	9315	9294	9274	9253
55	9234	9213	9192	9171	9150
60	9126	9105	9083	9061	9039
65	9013	8992	8969	8947	8924
70	8892	8870	8847	8825	8801
[illegible]	8765	8743	8720	8697	8673
[illegible]	8631	8609	8585	8562	8538
[illegible]	8488	8465	8441	8418	8394
[illegible]	8332	8309	8285	8262	8238

3186. Endlich findet man in der folgenden Tafel die
ge absoluten Alkohols bei 15,5° C., welche eine alkoholi.
Flüssigkeit enthält, deren Dichtigkeit man bei irgend einer
peratur bestimmt, wodurch sie alle auf eine gemeinschaft
Einheit reduzirt werden.

Der Alkohol ist in Prozenten des Volums ausgedrückt,
)es die Flüssigkeit haben würde, wenn man sie auf 15,5°
zirte.

Tafel IV.

	Temperatur					
	+ 1,11° C.	+ 1,67° C.	+ 4,44° C.	+ 7,22° C.	+ 10° C.	+ 12,78° C.
0	9994	9997	9997	9998	9997	9994
5	9924	9926	9926	9926	9925	9922
0	9868	9869	9868	9867	9865	9861
5	9823	9822	9820	9817	9813	9807
0	9786	9782	9777	9772	9766	9759
5	9753	9746	9738	9729	9720	9709
0	9717	9707	9695	9684	9672	9659
5	9671	9658	9644	9629	9614	9599
0	9615	9598	9581	9563	9546	9528
5	9544	9525	9506	9486	9467	9447
0	9460	9440	9420	9399	9378	9356
5	9368	9347	9325	9302	9279	9256
0	9267	9245	9222	9198	9174	9150
5	9162	9138	9113	9088	9063	9038
0	9046	9021	8996	8970	8944	8917
5	8925	8899	8873	8847	8820	8792
0	8798	8771	8744	8716	8688	8659
5	8663	8635	8606	8577	8547	8517
0	8517	8486	8455	8425	8395	8363

Fortsetzung der Tafel IV.

Alkohol-Prozente.	Temperatur					
	+ 15,56° C.	+ 18,33° C.	+ 21,11° C.	+ 23,89° C.	+ 26,67° C.	+ 29,44° C.
0	9991	9987	9981	9970	9970	9962
5	9919	9915	9909	9903	9897	6889
10	9857	9852	9845	9839	9831	9823
15	9802	9796	9788	9779	9771	9761
20	9751	9743	9733	9722	9711	9700
25	9700	9690	9678	9665	9652	9638
30	9646	9632	9618	9603	9588	9572
35	9583	9566	9549	9532	9514	9495
40	9510	9491	9472	9452	9433	9412
45	9427	9406	9385	9364	9342	9320
50	9335	9313	9290	9267	9244	9221
55	9234	9211	9187	9163	9139	9114
60	9126	9102	9076	9051	9026	9000
65	9013	8988	8962	8936	8909	8882
70	8892	8866	8839	8812	8784	8756
75	8765	8738	8710	8681	8652	8622
80	8631	8602	8573	8544	8514	8483
85	8488	8458	8427	8396	8365	8333
90	8332	8300	8268	8236	8204	8171

Beim Gebrauche dieser verschiedenen Tafeln darf man nie vergessen, daß der Alkohol dem Volum nach in denselben bestimmt ist. Mit Hilfe seiner Dichtigkeit läßt sich das entsprechende Gewicht wieder finden.

Die von Gilpin entworfenen Tafeln enthalten den Alkohol dem Gewichte nach ausgedrückt, allein in diesen wurde der Alkohol von 0,825 sp. Gew. und nicht der absolute Alkohol als Norm angenommen. Wollte man daher diese Tafeln gebrauchen, so müßte man erst durch Rechnung die Menge des absoluten Alkohols bestimmen, welche den Normalalkohol



ausdrückt, und dann bieten sie keinen Vortheil mehr vor den übrigen Tafeln dar.

Aether.

Synon. Schwefeläther, Schwefelnaphtha, Vitriolnaphtha. Lat. Aether sulphuricus, Naphtha. Franz. Éther, Éther sulphurique.

Scheele, Opuscula II, 132. — Duhamel und Grosse, Memoires de l'Academie des Sciences. 1734. p. 41. — Hellot, ebendas. 1735. p. 237 und 1739. p. 62. — Cadet, ebendas. 1774. p. 524. und 1780. p. 274. — Hermbstädt, dessen chem. Versuche und Beob. I, 45 und 116. — Schrader, Trommsdorff Journ. der Pharm. III, 2, 133. Lowitz, Crell Ann. 1796. I, 429. — Rose, Scherer Journ. IV, 253. — Perés, Pelletier, Dabit, Fourcroy und Vauquelin, Cadet, Proust, Scherer Journ. VI, 436. — Theod. Saussure, Gilbert Ann. XXIX, 18. — Laudet, Ann. de Chim. XXXIV, 282. — Dabit, ebendas. S. 289. — Bussy, Journ. de Pharm. X, 202. — Gay-Lussac, Ann. de Chim. VC, 311. und Ann. de Chim. et Phys. II, 98. — Berthollet, Mem. de l'acad. des sciences. 1785. und Ann. de Chim. et Phys. I, 426. — Desosses, Trommsdorff, neues Journ. der Pharm. VI, 1, 164. — Dalton, Schweigg. Journ. XXVIII, 363. — P. F. G. Boullay, Ann. de Chim. LXII, 192 und Gilbert Ann. XXXXIV, 270, ferner Schweigg. Journ. III, 394. — Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 93. — Bucholz, Brandes Archiv f. d. Pharm. XVII, 77. — Geiger, Buchner Rep. f. d. Pharm. VII, 122 und XI S. 58. — Duflos, ebendas. XXXII, 335. Soltmann und Wittstock, XX, 461. — Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXX, 253. — Henell, ebendas. IL, 190. Liebig, ebendas. LV, 113 und Ann. d. Pharm. IX, 1. Mitscherlich, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 433 und Poggendorffs Ann. XXXI, 273. — Scharlau, Erdmann und Schw. Seidels Journ. f. p. Ch. VII, 457.

3187. Die ersten Vorschriften zur Bereitung des Aethers sind schon im Jahr 1540 durch Valerius Cordus gegeben worden, welcher ihn Oleum vitrioli dulce genannt hat; es ist jedoch nicht zu bezweifeln, daß diese falsche Benennung oft eine Verwechslung des wahren Aethers, der nicht ölig ist, mit einem andern Körper veranlaßte, nämlich mit dem schwe-

felsauren Doppelkohlenwasserstoff, welcher ganz das Ansehen eines Oeles hat. Auf diese Weise wurde der eigentliche Aether verkannt. Erst zwei Jahrhunderte später hat Frobenius, ein sonst unbekannter Chemiker, dessen wahrer Name, wie man glaubt, nie bekannt wurde, die Existenz des Aethers klar dargethan und ihn auch zuerst also genannt. Die sehr merkwürdigen physikalischen Eigenschaften des Aethers waren allgemein bekannt. Es ist daher nicht zu verwundern, daß seine neue Erscheinung, welche im Jahr 1720 statt hatte, mit einem gewissen Enthusiasmus aufgenommen wurde. Das ätherische Produkt des Frobenius wurde bald durch einen Engländer Godfrey Hänkwitz und später in Frankreich durch Grosse nachgemacht. Newton kannte auch diesen Körper, beschrieb seine Bereitungsart mittelst Alkohol und Schwefelsäure und ungeachtet dieser Mittheilungen, hatte man in Frankreich große Mühe das geeignete Verfahren zur Darstellung des Aethers aufzufinden. Man gab entweder zu viel oder zu wenig Säure, man wußte den Aether nicht vom überschüssig vorhandenen Alkohol zu scheiden und versuchte endlich immer das Gemenge durch Hinzugeben irgend eines ätherischen Oels oder einer andern Säure zu verderben, indem man die betrügerische Beschreibung des Frobenius, „paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis", für wahr hielt.

Grosse rieth im Jahr 1734, ein Gemenge von 1 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol vorsichtig zu destilliren; das erste Produkt wegzunehmen und das zweite, welches den Aether enthält, aufzubewahren. Nachdem er nun den Aether in demselben vom Wasser geschieden hatte, destillirte er ihn bei sehr gelinder Hitze über kohlensaures Kali. Man erkennt mit Ausnahme des Mischungsverhältnisses zwischen Schwefelsäure und Alkohol, in diesem alten Verfahren, sogleich wieder das neue jetzt noch gebräuchliche.

3188. Der reine Aether ist farblos, sehr flüssig, besitzt einen eigenthümlichen starken und durchdringenden Geruch, schmeckt anfangs scharf, brennend und süßlich, dann er-

ſchend. Er reagirt weder ſauer noch baſiſch, leitet die Elek-
ſität nicht und bricht das Licht ſtark.

Der Aether iſt eine der flüchtigſten Flüſſigkeiten. Er
ht nach Gay-Lussac bei 35,6° C., wenn das Barometer
f 0,76 Meter ſteht. Dieſe große Flüchtigkeit zeigt ſich ſchon,
nn man Aether auf die Hand gießt, indem dann durch ſeine
nelle Verdampfung eine empfindliche Kälte auf derſelben
lbar wird. Dieſe Kälte kann bei ſehr ſchneller Verflüchti-
ng ſelbſt ſehr beträchtlich werden, denn wenn man die
gel eines Thermometers in Baumwolle einhüllt und nun
ſelbe ſchnell in der Luft bewegt, nachdem man die Baum-
lle mit Aether übergoſſen, ſo ſinkt die Temperatur ſchnell
er Null herab.

Die Spannung ſeiner Dämpfe nähert ſich ſehr der der
ſſerdämpfe, wenn man nämlich beide Flüſſigkeiten bei glei-
n Abſtänden von ihrem Siedepunkt miteinander vergleicht.
ſe von Dalton gefundene Thatſache führte ihn auf die
nahme, daß alle flüchtigen Flüſſigkeiten demſelben Geſetze
erliegen, allein man fand dieſes nicht beſtätigt.

Das Volum des Aethers erleidet durch die Wirkung der
irme noch größere Variationen als der Alkohol. Gay-
ſſac theilte die Reſultate ſeiner über dieſen Gegenſtand
achten Beobachtungen in folgender Tafel mit, in der das
um des Aethers, bei ſeinem Siedepunkt beſtimmt, gleich
0 angenommen iſt.

35,66°	1000
30,66	991,9
25,66	983,8
20,66	975,8
15,66	968,2
10,66	960,9
5,66	953,6
0,66	948,0
— 4,33	941,3
— 9,33	934,5
— 14,33	928,0
— 19,33	922,0

Erwärmt man den Aether bis auf 35,6°, ſo kocht er
verflüchtigt ſich unverändert. Der ſich bildende Dampf

felsauren Doppelkohlenwasserstoff, welcher ganz das Ansehen eines Oeles hat. Auf diese Weise wurde der eigentliche Aether verkannt. Erst zwei Jahrhunderte später hat Frobenius, ein sonst unbekannter Chemiker, dessen wahrer Name, wie man glaubt, nie bekannt wurde, die Existenz des Aethers klar dargethan und ihn auch zuerst also genannt. Die sehr merkwürdigen physikalischen Eigenschaften des Aethers waren allgemein bekannt. Es ist daher nicht zu verwundern, daß seine neue Erscheinung, welche im Jahr 1720 statt hatte, mit einem gewissen Enthusiasmus aufgenommen wurde. Das ätherische Produkt des Frobenius wurde bald durch einen Engländer Godfrey Hänkwitz und später in Frankreich durch Grosse nachgemacht. Newton kannte auch diesen Körper, beschrieb seine Bereitungsart mittelst Alkohol und Schwefelsäure und ungeachtet dieser Mittheilungen, hatte man in Frankreich große Mühe das geeignete Verfahren zur Darstellung des Aethers aufzufinden. Man gab entweder zu viel oder zu wenig Säure, man wußte den Aether nicht vom überschüssig vorhandenen Alkohol zu scheiden und versuchte endlich immer das Gemenge durch Hinzugeben irgend eines ätherischen Oels oder einer andern Säure zu verderben, indem man die betrügerische Beschreibung des Frobenius, „paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis“, für wahr hielt.

Grosse rieth im Jahr 1734, ein Gemenge von 1 Th. Schwefelsäure und 2 Th. Alkohol vorsichtig zu destilliren; das erste Produkt wegzunehmen und das zweite, welches den Aether enthält, aufzubewahren. Nachdem er nun den Aether in demselben vom Wasser geschieden hatte, destillirte er ihn bei sehr gelinder Hitze über kohlensaures Kali. Man erkennt mit Ausnahme des Mischungsverhältnisses zwischen Schwefelsäure und Alkohol, in diesem alten Verfahren, sogleich wieder das neue jetzt noch gebräuchliche.

3188. Der reine Aether ist farblos, sehr flüssig, besitzt einen eigenthümlichen starken und durchdringenden Geruch, schmeckt anfangs scharf, brennend und süßlich, dann er-

frischend. Er reagirt weder sauer noch basisch, leitet die Elektrizität nicht und bricht das Licht stark.

Der Aether ist eine der flüchtigsten Flüssigkeiten. Er kocht nach Gay-Lussac bei 35,6° C., wenn das Barometer auf 0,76 Meter steht. Diese große Flüchtigkeit zeigt sich schon, wenn man Aether auf die Hand gießt, indem dann durch seine schnelle Verdampfung eine empfindliche Kälte auf derselben fühlbar wird. Diese Kälte kann bei sehr schneller Verflüchtigung selbst sehr beträchtlich werden, denn wenn man die Kugel eines Thermometers in Baumwolle einhüllt und nun dasselbe schnell in der Luft bewegt, nachdem man die Baumwolle mit Aether übergossen, so sinkt die Temperatur schnell unter Null herab.

Die Spannung seiner Dämpfe nähert sich sehr der der Wasserdämpfe, wenn man nämlich beide Flüssigkeiten bei gleichen Abständen von ihrem Siedepunkt miteinander vergleicht. Diese von Dalton gefundene Thatsache führte ihn auf die Annahme, daß alle flüchtigen Flüssigkeiten demselben Gesetze unterliegen, allein man fand dieses nicht bestätigt.

Das Volum des Aethers erleidet durch die Wirkung der Wärme noch größere Variationen als der Alkohol. Gay-Lussac theilte die Resultate seiner über diesen Gegenstand gemachten Beobachtungen in folgender Tafel mit, in der das Volum des Aethers, bei seinem Siedepunkt bestimmt, gleich 1000 angenommen ist.

35,66°	1000
30,66	991,9
25,66	983,8
20,66	975,8
15,66	968,2
10,66	960,9
5,66	953,6
0,66	948,0
— 4,33	941,3
— 9,33	934,5
— 14,33	928,0
— 19,33	922,0

Erwärmt man den Aether bis auf 35,6°, so kocht er und verflüchtigt sich unverändert. Der sich bildende Dampf

ist dicht; berechnet man ihn auf 0° Temperatur und 0,76 Meter Barometerstand, so ist seine Dichtigkeit 2,565. Dieser Umstand, die leichte Entzündlichkeit und die große Flüchtigkeit des Aethers erklären die Unglücksfälle, welche dieses Produkt so oft schon verursacht hat, äußerst leicht. Gießt man nämlich Aether aus, so verbreiten sich seine Dämpfe schnell in die Umgebungen und sinken dann vermöge ihrer Dichtigkeit in die untern Räume des Zimmers. Ist man nicht weit von einem Kaminfeuer entfernt, so können sie sich entzünden und dann leicht die Entzündung bis zum Aether selbst fortpflanzen. In solchen Fällen muß man Geistesgegenwart genug behalten, um die Flasche auf der Stelle zu verschließen. Ist aber die Flasche groß und zerbricht sie, indem der Aether zugleich sich entzündet, so gibt es kein Mittel sich gegen die schrecklichen Folgen zu schützen, die dadurch veranlaßt werden. Viele Feuersbrünste und zahlreiche Opfer zeugen zur Genüge von der Gefahr und von der Nothwendigkeit, die größte Vorsicht zu beobachten, wenn man mit Aether umgeht. Die einfachste und natürlichste Vorsichtsmaaßregel besteht darin, daß man den Aether in kleine Flaschen von etwa einem halben Liter Inhalt aufbewahrt und ihn beim Ausgießen stets ferne von einem brennenden Lichte oder dem Kamin hält.

Erkältet man den Aether bis 31° unter Null, so beginnt er in weißen glänzenden Blättern zu krystallisiren; bei — 44° bildet er eine starre weiße krystallinische Masse. Fourcroy und Vauquelin, welche diese Versuche machten, vergleichen die Krystalle mit denen des chlorsauren Kalis oder der Benzoesäure. Thenard dagegen behauptet, daß der Aether bei 50° unter Null noch nicht gefriere; ebenso hat Bussy ihn nicht zum Erstarren bringen können, selbst indem er ihn der Kälte aussetzte, die durch Verdampfen der schweflichten Säure erzeugt wird, welche ungefähr 57° unter Null entspricht. Man sollte daher diese Thatsache durch neue Versuche ins Klare zu setzen suchen, denn der Irrthum, in welchen Fourcroy und Vauquelin sonach verfallen seyn müßten, ist schwierig zu erklären.

3189. Läßt man Aether als Dampf durch eine rothglühende Röhre streichen, so zersetzt er sich vollständig und liefert

fast dieselben Produkte wie der Alkohol. Aus der Zusammensetzung des Aethers geht hervor, daß er zwei Volume Kohlenoxyd, vier Volume Sumpfluft und ein Volum ölbildendes Gas zu erzeugen strebt; allein die Resultate des Versuches sind etwas verwickelter. Man erhält in der Röhre eine Spur von Kohle und in der Vorlage kondensiren sich 2 Prozente eines braunen Oels, das zum Theil zäh erscheint, zum Theil blättrig krystallinisch ist. Der krystallinische Theil ist im Alkohol löslich, während die zähe Flüssigkeit sich nur im Aether auflöst. Das Gas besteht aus einem Gemenge von Sumpfluft, ölbildendem Gas, Kohlenoxyd und einigen Spuren von Kohlensäure.

Dieser Versuch, der von Th. v. Saussure mit vieler Sorgfalt angestellt wurde, klärte die Natur des Aethers sehr auf, allein seine Zusammensetzung ist erst durch die nachstehenden Analysen ganz klar dargethan worden.

Der Aether entzündet sich äußerst leicht und brennt mit weißer rußender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wird sein Dampf mit dem zehnfachen Volumen Sauerstoff gemengt, so verbrennt er mit heftiger Detonation, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen läßt und liefert 4 Volume Kohlensäure, indem er sechs Volume Sauerstoffgas absorbirt. Enthält das Sauerstoffgas mehr als das Drittel seines Volums Aether, so ist die Verbrennung nicht vollkommen. Läßt man einen elektrischen Funken durch ein in gleichen Proportionen angewendetes Gemenge von Luft und Aether schlagen, so verpufft dieser nicht und bleibt unverändert. Läßt man in eine Flasche mit Sauerstoffgas einige Tropfen Aether fallen, so reicht schon der sogleich sich bildende Aetherdampf zur Bildung eines explodirenden Gasgemenges hin.

Bereits Gay-Lussac hat schon, indem er die von Th. von Saussure erhaltenen Resultate mit der Dichtigkeit des Aetherdampfs zusammenhielt, die wahre Zusammensetzung dieses Körpers festgestellt. Später mittelst Kupferoxyd gemachte Analysen haben dieß vollkommen bestätigt. Der Aether besteht sonach aus:

8 At. Kohlenstoff	.	306,08	65,3
10 At. Wasserstoff	.	62,50	13,3
1 At. Sauerstoff	.	100,00	21,5
1 At. Aether	.	468,58	100,0

Oder mit andern Worten aus

1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	.	256,08	75,9
2 At. Wasser	. . .	112,20	24,1
1 At. Aether	. . .	468,58	100,0

Jedes Aetheratom repräsentirt vier Volume Dampf. Die Elementarformel dieses Körpers $C^8 H^8, H^2 O$ zeigt sonach, daß er die Hälfte weniger Wasser als der Alkohol enthält.

3190. Bis jetzt hat man hinsichtlich der Einwirkung des Aethers auf die verschiedenen chemischen Agentien noch wenig genaue Versuche angestellt. Die wichtigsten Resultate wollen wir hier aufzählen.

Setzt man ihn der Luft und dem Licht zum Beispiel in Flaschen aus, welche man von Zeit zu Zeit öffnet, so verändert er sich nach und nach, absorbirt Sauerstoff und verwandelt sich allmählig in Essigsäure und Wasser. Diese Umänderung findet, wie man behauptet, schneller statt, wenn man den Aether ganz einfach in Berührung mit der Luft kocht. Die Gegenwart der Essigsäure wird nicht sogleich erkannt, weil sie sich mit dem noch unzersetzten Aether verbindet und Essigäther bildet. Ist diese Umwandlung aber schon etwas weiter vorwärts geschritten, so reagirt der Aether sauer. Es scheint demnach, daß der Aether schwierig zu konserviren sey, ohne daß er Essigäther oder Essigsäure bildet. Bis jetzt aber kennt man die Bedingungen der Veränderung, welche der Aether bei langsamer Einwirkung der Luft erleidet, noch nicht genau. Da der Essigäther vom Schwefeläther schwer zu unterscheiden ist, so läßt sich auch die Bildung desselben nicht sogleich im Entstehungsmomente nachweisen. Man müßte wasserfreien und wasserhaltigen Aether in Flaschen thun, welche Sauerstoffgas enthalten und die Produkte untersuchen, welche sich bilden, nachdem beide Stoffe eine Zeit lang miteinander in Berührung gewesen sind.

Wir müssen hier zugleich einige Worte von der Substanz erwähnen, welche Gay-Lussac beobachtet hat, als er reinen Aether untersuchte, der zwei Jahre lang in einer

damit ganz angefüllten Flasche gestanden hatte, die von Zeit zu Zeit geöffnet worden. Das spezifische Gewicht des Aethers war beträchtlicher und beim Abdampfen hinterließ es eine saure Flüssigkeit. Während dieser Operation stieg sein Siedepunkt allmählig von 35,6° bis 55,6°. Der Rückstand löste sich in allen Verhältnissen im Wasser auf, roch wie ein Gemisch von Schwefeläther und Essigäther, und schmeckte brennend und anhaltend scharf; er enthielt Essigsäure. Die konzentrirte Schwefelsäure schied einige Tropfen eines klaren, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Oels ab, welches sehr scharf schmeckte. Als man zu diesem Rückstand etwas Salzsäure und konzentrirte Schwefelsäure gab, und nun die Masse erkältete, setzten sich weiße Flocken daraus ab, welche bei 65° wie Wachs schmolzen. Diese Substänz konnte mit Wasser destillirt werden und nach dieser Operation krystallisirte sie in Prismen. Sie roch ätherartig und schmeckte brennend; im Aether löste sie sich leicht, und selbst das Wasser löste Spuren davon auf, indem es Geruch und Geschmack der Substanz annahm. Auf ein heißes Metallblech gebracht, verdampfte es und hinterließ eine Spur von Kohle. Wurde sie auf den Boden einer kleinen Glasröhre mit einigen Glasfragmenten und Baryt erhitzt, so explodirte sie und zerschmetterte die Röhre in tausend Splitter; daraus ist zu schließen, daß sie viel Chlor enthält, da sie sich in diesem Falle wie das Chloral verhielt. Das Kali löste sie auf und wenn man beide zusammen erhitzte, so bildete sich Chlorkalium.

3191. Das reine Chlorgas zerstört den Aether auf der Stelle unter Bildung einer rothen Flamme, mit Explosion und Kohlenabsatz. Man darf, um diese Erscheinungen zu beobachten, nur einige Tropfen Aether in eine Flasche mit Chlorgas geben. Ist das Chlor mit Kohlensäure gemengt, so entzündet sich das Gasgemenge erst beim Kontakte mit einer brennenden Kerze; es findet eine leichte Detonation statt und Kohle setzt sich ab. Dieser Kohlenabsatz ist noch beträchtlicher, wenn man, nachdem der Aether entzündet worden, ihn in Chlor bringt, wo er zu brennen fortfährt.

Das Chlor wird durch den Aether absorbirt, welcher sich in ein dem Chloralkoholöl ähnliches Oel verwandelt, von

dem weiter unten die Rede seyn wird. Man hat mit Unrecht diese beiden Produkte öfter miteinander verwechselt.

Will man den Aether mit Chlor behandeln, so muß er kalt gehalten werden, weil sonst jede Chlorgasblase eine Entzündung bewirkt. Man umgibt daher die Flasche mit Eis. In dem Maaße aber als der Aether von dem Produkte der Reaction mehr und mehr aufnimmt, vermindert sich die Intensität dieser, und man kann nun das Eis wegnehmen und zuletzt die Flasche sogar mit warmem Wasser umgeben. Es bildet sich viel Salzsäure und ein ölartiges Produkt, welches in einem Ueberschusse des Aethers aufgelöst bleibt.

Man schüttelt die Substanz mit Wasser, und läßt sie dann so lange kochen, bis der Siedepunkt fest stehen bleibt. Zuletzt wird sie destillirt.

Nach Liebig siedet sie bei 139°, und hat ein spez. Gewicht von 1,611. Sie ist ölig, und riecht aromatisch, und löst sich weder in Wasser noch in wäßrigen Alkalien auf, von denen sie gar nicht angegriffen wird. In der Kälte widersteht sie der Einwirkung der konzentrirten Schwefelsäure, wodurch sie sich von dem Oel unterscheidet, welches durch die Reaction des Chlors auf den Alkohol erzeugt wird.

Mischt man diese Substanz mit einer weingeistigen Kaliauflösung, so wird viel Chlorkalium gebildet. Gibt man Wasser hinzu, so fällt ein ölig-aromatischer Körper nieder, der von eigenthümlicher Beschaffenheit zu seyn scheint; alle diese Erscheinungen erheischen eine neue Untersuchung.

Der Aether löst das Brom sehr leicht auf. Er scheidet selbst diesen Körper aus dem Wasser ab, indem er sich gelblichroth färbt. Anfänglich löst sich das Brom auf, ohne den Aether zu verändern, allein läßt man eine solche Auflösung einige Tage lang stehen, so verliert sie ihre Farbe. Sie enthält dann Bromwasserstoffsäure und eine ätherartige Bromverbindung.

Das Jod löst sich gleichfalls im Aether auf. In der braunen Auflösung erzeugt sich nach und nach Jodwasserstoffsäure und wahrscheinlich eine andere Substanz, welche noch nicht weiter berücksichtigt worden ist.

Der Schwefel löst sich in kleiner Menge, aber ziemlich leicht im Aether auf, selbst bei niedriger Temperatur. Die Auflösung ist farblos, und riecht und schmeckt nach Schwefelwasserstoff. Sie enthält ungefähr 0,013 Schwefel und kann selbst mit etwas Wasser gemischt werden, ohne daß dieser Körper sich absetzt. An der Luft wird die Auflösung sauer und durch Abdampfen erhält man den Schwefel wieder in feinen Nadeln.

Der Aether löst etwas mehr Phosphor und zwar ungefähr 2,66 Prozente seines Gewichtes auf. Die Auflösung ist farblos und leuchtet im Dunkeln. An der Luft wird sie sauer und wenn sie mit Wasser oder Alkohol gemischt wird, setzt sich Phosphor daraus ab. Wenn man, nachdem die Hälfte des Aethers davon abdestillirt worden, den Rückstand erkalten läßt, so krystallisirt der Phosphor daraus. Dem Sonnenlichte ausgesetzt, trübt sich die Auflösung und setzt rothe Flocken ab. Ist Phosphor im Ueberschuß vorhanden, so wird er selbst roth.

3192. Der Aether löst sich in einer gewissen Menge Wassers auf und zwar erfordert ein Theil desselben neun Theile vom Letztern. Die Auflösung verliert ihren Aether in der Wärme. Auch umgekehrt löst der Aether etwas Wasser auf, so daß, wenn er mit Wasser geschüttelt wird, er stets davon enthält. Man befreit ihn vom Wassergehalt durch Schütteln mit Chlorcalcium.

Der Aether verbindet sich mit einer kleinen Menge Schwefelsäure nicht, mischt man aber beide Flüssigkeiten zu gleichen Theilen miteinander, so findet eine Verbindung statt und das Gemenge wird schwarz. Destillirt man dasselbe, so erhält man süßes Weinöl, ölbildendes Gas, Essigsäure, schweflichte Säure und Wasser, indem ein anfänglich harziger, dann kohliger Körper zurückbleibt.

Der Aether und die Salpetersäure zersetzen sich, wenn sie miteinander erhitzt werden und man bekommt Kohlensäure, Essigsäure und Oxalsäure.

Der Aether mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol, dem er seinen Geschmack und Geruch mittheilt; die Gegenwart des Alkohols gibt sich durch die größere Dichtigkeit

und den höhern Siedepunkt der Flüssigkeit zu erkennen. Man wendet ein Gemisch von zwei Theilen Alkohol und einem Theil Aether in der Medizin unter dem Namen Hoffmanns Tropfen (Liquor anodynus Hoffmanni) an.

Die Alkalien wirken nur schwach auf den Aether ein; operirt man aber unter dem gleichzeitigen Einflusse der Luft, so entsteht besonders bei Anwendung einer gelinden Wärme Essigsäure, welche sich mit dem Alkali verbindet. Behandelt man den Aether in verschlossenen Gefäßen mit Kali oder Kalkhydrat, so erhält er einen übeln Geruch und löst eine geringe Menge des Alkalis auf.

Das Ammoniakgas wird vom Aether in Menge absorbirt.

Das Kalium und Natrium oxydiren sich langsam im Aether, wobei sich Wasserstoff oder vielmehr ein anderes Gas entbindet, welches noch nicht näher untersucht worden ist.

Das Goldchlorid löst sich im Aether vollkommen auf und dieser entzieht dasselbe selbst seiner wäßrigen Auflösung. Von dieser Eigenschaft macht man nützliche Anwendung bei der Analyse, wenn man Goldchlorid von andern Chloriden scheiden will, welche der Aether dem Wasser nicht entzieht. Schon im Jahr 1785 schied Hellot auf diese Weise das Gold vom Zink. Auch das Eisenchlorid und der Aetzsublimat besitzen diese Eigenschaft und können gleich dem Goldchlorid vom Wasser durch Aether geschieden werden.

Der Aether löst auch gewisse Metallsalze auf, von denen ich hier nur das salpetersaure Quecksilber nenne, welches er selbst einer wäßrigen Auflösung dieses Salzes entzieht, wenn es nämlich Säureüberschuß hat. Diese von Cadet und Lassone bereitete Auflösung war als Merkurialäther bekannt.

3193. Der Schwefeläther wird häufig als Arzneimittel angewendet, theils rein, theils mit Alkohol gemischt, in welchem letzteren Falle er die bekannten hoffmännischen Tropfen bildet.

Man bedient sich sehr häufig des Aethers als Auflösungsmittel bei der Analyse vegetabilischer und animalischer Stoffe. Er löst vorzüglich die fetten oder harzigen Substanzen auf, welche der Alkohol wenig angreift, während er dagegen nicht auf diejenigen Körper wirkt, welche der Alkohol auflöst.

Im Allgemeinen lösen sich die sehr wasserstoffhaltigen
rper besser im Aether als im Alkohol und besser im Alko-
als im Wasser auf. Der umgekehrte Fall findet statt bei
i sauerstoffreichen organischen Körpern.

3194. Bereitung des Aethers. Man bereitet
i Aether, indem man ein bloßes Gemenge von Alkohol
) Schwefelsäure destillirt und das erhaltene Produkt mit-
l Wasser und Alkalien reinigt und zuletzt noch einmal destillirt.
hon seit langer Zeit hatte man nun beobachtet, daß die
hwefelsäure durch diese Behandlung nicht verändert wurde,
) man suchte deshalb Nutzen daraus zu ziehen.

Cadet empfahl zum Beispiel, auf die nach der ersten
stillation in der Retorte bleibende Schwefelsäure ein dem
rst angewendeten gleiches Quantum Alkohol zu gießen und
1 die Destillation zu wiederholen. Die Erfahrung lehrte
:r bald, daß dieses Verfahren verworfen werden mußte,
il eine zu hohe Temperatur die Säure gegen das Ende
erstem Destillation verändert hatte.

Boullay rieth ein zweckmäßigeres Verfahren, das all-
nein wurde. Es besteht darin, daß man dem Gemenge
'ohol zugibt, in dem Maaße als die Bildung des Aethers
'wärts schreitet. Dieses Verfahren muß allen Versuchen,
i Aether sicherer und wohlfeiler zu bereiten, zum Grunde
egt werden. Wir werden auch sehen, wenn weiter unten
Theorie der Aetherbildung abgehandelt wird, daß durch
se Methode eine beliebig große Menge Aether in Alkohol
'wandelt werden kann. Da das bis auf diesen Punkt ver-
lkommnete Verfahren meines Wissens noch nicht im Großen
3geführt worden, so werde ich hier nur die bis jetzt ange-
ndeten Apparate beschreiben.

3195. Die an sich zwar sehr einfache Bereitung des
thers erfordert doch einige Vorsichtsmaaßregeln, welche
r nun angedeutet werden sollen. Man mischt gleiche Theile
:zentrirte Schwefelsäure und rektifizirten Alkohol von 36°.
: die Wärme, welche sich während des Mischens entbindet,
bedeutend seyn würde, daß dadurch die Gefäße zersprin-
i würden, so muß man die Säure unter beständigem Um-
}ren des Gemenges in kleinen Portionen zugeben. Wird

es zu heiß, so setzt man eine Zeitlang aus mit dem Zugießen und fährt erst später damit fort. Sobald der größere Theil der Säure zugegeben worden, hört man mit dem Zugießen auf und stellt einen Theil davon zurück, um das Gemenge damit wieder zu erwärmen, in dem Momente, wo man die Destillation beginnt. Es ist nämlich vortheilhaft, das Gemenge bis zum andern Tag ruhig stehen zu lassen.

Der Apparat kann aus einer mit Vorstoß versehenen Retorte bestehen, nebst einem langhalsigen tubulirten Kolben. Die Retorte wird in ein Sandbad gestellt und die Vorlage in eine Schüssel mit Wasser, welches sich beständig erneuert. In den Tubulus der Vorlage ist ein Heber eingesetzt, der bestimmt ist, den Aether herauszuziehen und in die nebenstehenden Flaschen zu leiten.

Man gibt nun den letzten Antheil Säure in das Gemenge und gießt Alles in die Retorte. In den Tubulus der Retorte wird eine S förmig gekrümmte Röhre eingesetzt, deren unteres Ende in eine fast harröhrchenförmige Spitze ausgezogen ist und fast bis zu zwei Drittel tief in die Flüssigkeit hineinreicht. Man erhitzt nun, bis man ein schwaches Brausen hört, und läßt jetzt das Feuer ausgehen, denn das Kochen beginnt nun und geht ununterbrochen ruhig fort. Um die Flüssigkeit regelmäßig im Kochen zu erhalten, legt man später wieder einige glühende Kohlen unter. Da der Apparat vollkommen verschlossen ist, so treibt die innere Ausdehnung, wenn sich etwas mehr Dämpfe als gewöhnlich entbinden, die kondensirte Flüssigkeit durch den Heber heraus, wodurch man in den Stand gesetzt wird die Produkte zu theilen.

Hat man ein Liter des Produktes in dem Rezipienten aufgefangen, so gießt man durch die S Röhre ein gleiches Quantum Weingeist nach. Da die untere Oeffnung der Röhre fein ausgezogen ist, so fließt der Alkohol langsam nach und das Gemenge wird nicht merklich erkältet. Das Kochen und die Aetherbildung geht nun ununterbrochen fort und die in der Retorte befindliche Flüssigkeit enthält immer dieselben Mengen von Säure und Alkohol.

Hat man auf diese Weise ein Quantum Weingeist zugegeben, was demjenigen gleich ist, das man anfangs zu dem

Gemenge fügte, so überläßt man die Operation sich selbst und unterhält das Feuer mehrere Stunden lang. Sobald man später weißliche Dämpfe im Gefäße bemerkt, welche dasselbe stark erhitzen und sich nicht wieder verdichten, so hört man auf zu destilliren. Nun hängen sich an die Wände des Vorstoßes kleine Tröpfchen von schwerem Weinöl, welches in Streifen herabrinnt, ohne sich mit dem übrigen Produkte zu mischen. Sobald dieses erscheint, ist es unnütz die Operation weiter zu treiben; die Hitze des Ofens reicht nun hin, den wenigen Aether zu bilden, den man noch erhalten kann.

3196. Gewöhnlich theilt man das Gesammtprodukt in drei Theile; der erste Theil enthält wenig Aether, sondern fast nur Alkohol, der sich verflüchtigt, ehe die Schwefelsäure noch auf ihn reagirte; der zweite bei Weitem beträchtlichere Theil ist der reinste und wird unmittelbar rektifizirt. Man setzt ihm ein Sechstel seines Gewichtes basisch kohlensaures Kali hinzu, welches sich des Wassers oder der schweflichten Säure bemächtigt und das schwere Weinöl zersetzt, welches der Aether enthalten kann. Man schüttelt das Gemenge, und wenn der Aether einen angenehmen und reinen Geruch zeigt, so rektifizirt man ihn in einem dem vorigen ähnlichen Apparat, dessen Retorte aber nicht tubulirt zu seyn braucht.

Die Rektifikation muß im Wasserbad geschehen und äußerst langsam geleitet werden. Man sammelt zwei Drittheile der eingesetzten Flüssigkeit auf und erhält so einen vollkommen reinen Aether.

Der bei der Rektifikation bleibende Rückstand wird mit dem dritten Produkt von der ersten Operation vereinigt und einige Tage lang mit dem kohlensauren Kali in Berührung gelassen, das zur vorigen Reinigung gedient hat; man setzt etwas Wasser und fein gepulvertes Manganüberoxyd zu, um die in Menge vorhandene schweflichte Säure wegzuschaffen. Die Reaction dieser Säure auf das Manganoxyd bewirkt eine so beträchtliche Wärmeentbindung, daß die Flüssigkeit ins Kochen kommen würde, wenn man nicht das Manganüberoxyd in kleinen Portionen zugeben würde. Man gießt zu dem Gemenge, wenn es sich zu sehr erhitzen sollte, eine gewisse Menge kalten Wassers. Dieses begünstigt die Einwirkung

es zu heiß, so setzt man eine Zeitlang aus mit dem Zugießen und fährt erst später damit fort. Sobald der größere Theil der Säure zugegeben worden, hört man mit dem Zugießen auf und stellt einen Theil davon zurück, um das Gemenge damit wieder zu erwärmen, in dem Momente, wo man die Destillation beginnt. Es ist nämlich vortheilhaft, das Gemenge bis zum andern Tag ruhig stehen zu lassen.

Der Apparat kann aus einer mit Vorstoß versehenen Retorte bestehen, nebst einem langhalsigen tubulirten Kolben. Die Retorte wird in ein Sandbad gestellt und die Vorlage in eine Schüssel mit Wasser, welches sich beständig erneuert. In den Tubulus der Vorlage ist ein Heber eingesetzt, der bestimmt ist, den Aether herauszuziehen und in die nebenstehenden Flaschen zu leiten.

Man gibt nun den letzten Antheil Säure in das Gemenge und gießt Alles in die Retorte. In den Tubulus der Retorte wird eine S förmig gekrümmte Röhre eingesetzt, deren unteres Ende in eine fast harröhrchenförmige Spitze ausgezogen ist und fast bis zu zwei Drittel tief in die Flüssigkeit hineinreicht. Man erhitzt nun, bis man ein schwaches Brausen hört, und läßt jetzt das Feuer ausgehen, denn das Kochen beginnt nun und geht ununterbrochen ruhig fort. Um die Flüssigkeit regelmäßig im Kochen zu erhalten, legt man später wieder einige glühende Kohlen unter. Da der Apparat vollkommen verschlossen ist, so treibt die innere Ausdehnung, wenn sich etwas mehr Dämpfe als gewöhnlich entbinden, die kondensirte Flüssigkeit durch den Heber heraus, wodurch man in den Stand gesetzt wird die Produkte zu theilen.

Hat man ein Liter des Produktes in dem Rezipienten aufgefangen, so gießt man durch die S Röhre ein gleiches Quantum Weingeist nach. Da die untere Oeffnung der Röhre fein ausgezogen ist, so fließt der Alkohol langsam nach und das Gemenge wird nicht merklich erkältet. Das Kochen und die Aetherbildung geht nun ununterbrochen fort und die in der Retorte befindliche Flüssigkeit enthält immer dieselben Mengen von Säure und Alkohol.

Hat man auf diese Weise ein Quantum Weingeist zugegeben, was demjenigen gleich ist, das man anfangs zu dem

ge fügte, so überläßt man die Operation sich selbst
nterhält das Feuer mehrere Stunden lang. Sobald
äter weißliche Dämpfe im Gefäße bemerkt, welche das
ark erhitzen und sich nicht wieder verdichten, so hört
uf zu destilliren. Nun hängen sich an die Wände des
ßes kleine Tröpfchen von schwerem Weinöl, welches in
n herabrinnt, ohne sich mit dem übrigen Produkte zu
. Sobald dieses erscheint, ist es unnütz die Operation
zu treiben; die Hitze des Ofens reicht nun hin, den
n Aether zu bilden, den man noch erhalten kann.

196. Gewöhnlich theilt man das Gesammtprodukt in
heile; der erste Theil enthält wenig Aether, sondern
r Alkohol, der sich verflüchtigt, ehe die Schwefelsäure
uf ihn reagirte; der zweite bei Weitem beträchtlichere
ist der reinste und wird unmittelbar rektifizirt. Man
m ein Sechstel seines Gewichtes basisch kohlensaures
inzu, welches sich des Wassers oder der schweflichten
bemächtigt und das schwere Weinöl zersetzt, welches
ther enthalten kann. Man schüttelt das Gemenge, und
der Aether einen angenehmen und reinen Geruch zeigt,
ifizirt man ihn in einem dem vorigen ähnlichen Appa
ssen Retorte aber nicht tubulirt zu seyn braucht.

Die Rektifikation muß im Wasserbad geschehen und
t langsam geleitet werden. Man sammelt zwei Dritt
der eingesetzten Flüssigkeit auf und erhält so einen voll
n reinen Aether.

Der bei der Rektifikation bleibende Rückstand wird mit
ritten Produkt von der ersten Operation vereinigt und
Tage lang mit dem kohlensauren Kali in Berührung
n, das zur vorigen Reinigung gedient hat; man setzt
Wasser und fein gepulvertes Manganüberoxyd zu, um
Menge vorhandene schweflichte Säure wegzuschaffen.
Reaction dieser Säure auf das Manganoxyd bewirkt
beträchtliche Wärmeentbindung, daß die Flüssigkeit
chen kommen würde, wenn man nicht das Mangan
yd in kleinen Portionen zugeben würde. Man gießt
Gemenge, wenn es sich zu sehr erhitzen sollte, eine ge
Menge kalten Wassers. Dieses begünstigt die Einwirkung

später und dient auch zur Auflösung des erzeugten schwefelsauren und unterschwefelsauren Mangans. Die Flasche, in der die Reaction statt findet, wird nach Bedürfniß in kaltes Wasser getaucht. Sobald der Geruch nach schweflichter Säure gänzlich verschwunden ist, zieht man mittelst eines Hebers die Aetherschicht ab. Dieser enthält noch etwas Weinöl, welches man durch mäßige Rektifikation davon scheidet. Dieser Aether kommt jedoch dem Hauptprodukt nie an Reinheit gleich und muß daher bloß zu technischem Gebrauch aufbewahrt werden.

3197. Das hier beschriebene Verfahren ist ungefähr das, welches man in allen Laboratorien befolgt, in denen man Aether bereitet; allein die Apparate könnten noch einfacher seyn. Man könnte z. B. eine bleierne Destillirblase anwenden, deren Helm mittelst einer langen Röhre mit einem gewöhnlichen Schlangenrohr in Verbindung steht. Letzteres führt den Aether in eine Flasche mit engem Hals, die als Rezipient dient. Die Destillirblase ist ferner mit einer Röhre versehen, durch welche man den Weingeist hineinfließen lassen kann, der denjenigen ersetzt, welcher in Aether verwandelt worden. Die erste Destillation geschieht über freiem Feuer.

Will man den Aether rektifiziren, so wendet man noch eine zweite Destillirblase an, und dann kann man auch statt des kohlensauren Kalis gebrannten Kalk nehmen; man erhält dieselben Resultate und seine Anwendung kommt viel wohlfeiler zu stehen.

Man erhält leicht dreißig bis vierzig Liter Aether täglich, wenn die Destillation gehörig geleitet wird. Die Anwendung der Destillirblase statt der gläsernen Apparate hat den Preis des Aethers bedeutend herabgedrückt. Wahrscheinlich wird er noch billiger geliefert werden können, wenn man die Andeutungen benützt, welche sich aus der Theorie ergeben.

3198. Theorie der Aetherbildung. Wir sehen also, daß der Aether durch Destillation eines Gemenges von Alkohol und konzentrirter Schwefelsäure erzeugt wird. Durch zweckmäßige Einrichtungen kann der Alkohol in Aether und Wasser verwandelt werden, ohne daß die Schwefelsäure die geringste Veränderung erleidet bei der ersten Operation. Nimmt man z. B.

Zwei Volume Alkoholdampf, so erhält man
Ein Volum Aetherdampf und
Ein Volum Wasserdampf.

Es gibt daher wenige chemische Erscheinungen, welche an sich so einfach sind als die Bildung des Aethers; wenige aber gibt es, die so verwickelt sind, wegen der sie begleitenden Umstände. Blicken wir auf die zufällige Thatsache hin, welche sich bei der gegenseitigen Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol darbieten, so ist es begreiflich, daß es eines langen Studiums und vieler nutzlosen Versuche bedurfte, um die Hauptthatsache, worauf die Bildung des Aethers beruht, von den äußern Zufälligkeiten zu sondern. Obschon es eine weitläufige Erörterung erfordert, die am Schlusse dieses Artikels ihren Platz finden wird, so kann ich doch jetzt schon einen klaren Ueberblick von dem geben, was zur richtigen Verständniß der Theorie der Aetherbildung unerläßlich ist.

Bringt man Schwefelsäure und Alkohol zusammen, so bildet sich doppeltschwefelsaurer Doppeltkohlenwasserstoff nebst einem Theil Schwefelsäure. Erwärmt man dieses Gemenge, so wird noch mehr von dem Bisulphat gebildet. Erhitzt man aber noch stärker, so wird das Bisulphat nach und nach wieder zerstört und es entbindet sich Aether und Wasser.

In dem Maaße als der Aether fortgeht, steigt der Siedepunkt der Flüssigkeit, und in einem gewissen Zeitpunkt tritt das schwere Weinöl mit der schweflichten Säure zugleich auf.

Nachher würde die Reaction einen sonderbaren Charakter annehmen, nämlich in Beziehung auf die Natur des Alkohols; es würde sich Wasser, Kohlensäure, schweflichtsaures Gas, Schwefel und eine kohlige Substanz bilden, in Folge der wechselseitigen Zerstörung des Alkohols und der Schwefelsäure.

Diese Thatsachen suchte man einigermassen aufzuklären, indem man sie auf die Theorien bezog, durch welche man die Einwirkung der Säure auf den Alkohol im Allgemeinen erklärt.

Man könnte die in dieser Hinsicht sich darbietende Schwierigkeit schnell beseitigen: man dürfte nur, wie neuerdings vorgeschlagen worden, die Ansicht aufstellen, daß der Alkohol un-

ter der Einwirkung der Schwefelsäure in Aether und Wasser zerfällt, welche beide sich entbinden; allein es ist nicht ganz unnütz, die Meinungen zu prüfen, welche jener Ansicht vorausgegangen sind, ja man sollte ihnen sogar den Vorzug einräumen. Diese haben mehr oder weniger versucht, die Bildung oder die Rolle der übrigen Produkte zu erklären, deren einige mir sehr wesentlich zu seyn scheinen.

3199. Es würde unnütz seyn, weiter als bis zu Fourcroy und Vauquelin zurück zu gehen; und selbst in jener Zeit, als sich beide Chemiker mit dieser Frage beschäftigten, entbehrten sie noch der nöthigen Elemente zur Beurtheilung derselben, nämlich genauer analytischer Angaben über den Aether und Alkohol. Folgendes stellten sie als Grundsatz ihrer Theorie auf.

Sobald sich Aether bildet, erzeugt sich auch zugleich Wasser und so lange diese Erscheinung andauert, erleidet die Schwefelsäure keine Veränderung. Erscheint endlich die schweflichte Säure, so wird weniger Aether erzeugt, oder es hört die Aetherbildung ganz auf. Man erhält schweres Weinöl, Wasser und Essig. Endlich wenn das Weinöl verschwindet, erhält man schweflichte Säure und Kohlensäure.

Diese Beobachtungen führten genannte Chemiker zu der Annahme, daß während der ganzen Dauer der Operation sich Wasser auf Kosten der Elemente des Alkohols bilde. Sie glaubten aber, daß der Absatz von Kohle und die Erzeugung von Kohlensäure wesentliche Erscheinungen seyen, indem sie sich auf die offenbar ungenauen Analysen des Alkohols und Aethers stützte.

Dasjenige, was Fourcroy und Vauquelin richtig beobachtet und zuerst bemerkt haben, ist die gleichzeitige Destillation des Wassers und Aethers, auf welche Thatsache sie besonders die Aufmerksamkeit der Chemiker hinwiesen.

Bald darauf bestritt Dabit die Theorie von Fourcroy und Vauquelin. Dieser Chemiker betrachtete den Aether als entwasserstofften Alkohol, was aber nicht richtig ist. Allein diese irrige Ansicht führte, wie dieß öfter in den experimentellen Wissenschaften der Fall ist, zu einer merkwürdigen Entdeckung. Seiner Theorie gemäß müßte die



Schwefelsäure eine partielle Desoxydation erleiden und zwar eine geringere als diejenige, welche zur Umwandlung derselben in schweflichte Säure nöthig ist, weil der Aether noch lange vor Erscheinung dieses Gases sich bildet. Dieser Umstand schien später sich zu bestätigen, durch seine Entdeckung der Schwefelweinsäure, die er voraus gesehen und angekündigt hatte, und welche er auch als Resultat einer Reihe von Versuchen erhielt, die er in dem Sinne anstellte, wie seine Theorie es andeutete.

Diese Entdeckung hatte keine unmittelbare Folge. Einige Jahre nachher waren die Versuche von Dabit über diesen Gegenstand in Vergessenheit gerathen; die Analysen von Th. von Saussure lehrten die Zusammensetzung des Alkohols und Aethers kennen und ein gelehrter Streit der sich über diese Resultate entspann, veranlaßte Gay-Lussac, die Natur dieser Körper genau zu bestimmen, woraus eine so einfache Theorie der Aetherbildung sich ergab, daß man lange Zeit nach keiner andern suchte.

Die Beobachtungen von Gay-Lussac lieferten den Beweis, daß der Alkohol und Aether nur durch den quantitativen Wassergehalt sich von einander unterscheiden. Nun sah man auch andrerseits, daß der Aether unter der Einwirkung einer Säure gebildet wird, welche sehr begierig nach Wasser ist, und dieß führte natürlich zu der Annahme, daß der Alkohol die Hälfte seines Wassers verliert, um sich in Aether zu verwandeln, und daß dann die Schwefelsäure sich dieses Wassers bemächtigt. Die übrigen Produkte wurden als zufällig betrachtet.

Da aus den Versuchen von Boullay sich später ergab, daß auch die Phosphorsäure und Arseniksäure die Eigenschaft besitzen, den Alkohol in Aether zu verwandeln; und als ferner Desfosses zeigte, daß auch die Fluoborsäure sich auf gleiche Weise gegen den Alkohol verhielt, so fand man in diesen neuen Thatsachen eine kräftige Bestätigung dieser Theorie, indem nämlich alle diese Säuren die Eigenschaft, das Wasser anzuziehen, im hohen Grade besitzen und es ebenfalls aufs kräftigste zurückhalten.

3200. Man ließ nun nicht allein die Beobachtungen Dabits, sondern auch die wesentliche Thatsache, daß Aether und Wasser gleichzeitig überdestilliren, ganz unbeachtet. Wie sollte man also erklären, daß das Wasser vermöge seiner Verwandtschaft zur Säure aus dem Alkohol abgeschieden werde, da es doch entweicht und gleichzeitig mit dem Aether überdestillirt.

Da die Versuche von Sertürner, Vogel und Henell die Existenz der Schwefelweinsäure außer Zweifel gesetzt hatten, so suchte man die Beziehung, in welcher sie zu dem Aether steht, näher zu erforschen. Es ist schwierig, die in dieser Hinsicht vorgeschlagenen Erklärungen in Formeln auszudrücken, denn man suchte vielmehr darzuthun, daß beide Körper in gewisser Verbindung mit einander stehen, anstatt etwa mit Hilfe der ersten eine vollständige Theorie aller einzelnen, die Aetherbildung begleitenden Erscheinungen aufzustellen. Allein dieß war eine gleichfalls schwierige Aufgabe, denn man kannte die Schwefelweinsäure selbst zu wenig, um näher in alle Details eingehen zu können, wozu vor Allem eine genaue Kenntniß ihrer Eigenschaften erforderlich gewesen wäre.

Diejenigen, welche den Aether als eine Basis und die Schwefelweinsäure als ein Bisulphat des Aethers ansehen, konnten sagen, daß dieses Bisulphat sich in der Kälte bilde, leichter aber noch bei gelinder Wärme, und daß es wieder bei höhern Hitzgraden zerstört werde, indem es seinen Aether abgibt und die Schwefelsäure wieder frei wird, welche es erzeugt hatte.

Diejenigen, welche den Aether als ein Hydrat betrachten und die Rolle der Basis dem Doppelkohlenwasserstoff zutheilen, konnten ebenfalls sagen, daß sich dieses Bisulphat in der Kälte, besser aber noch bei erhöhter Temperatur bilde, und daß es in der Hitze zerstört werde. Sie machten bemerklich, daß dieses Bisulphat, wenn es mit Wasser gemengt und erhitzt wird, Schwefelsäure und Alkohol bildet, was zur Genüge beweist, daß, indem die Säure sich vom ölbildenden Gase trennt, dieses wieder des Wassers sich zu bemächtigen sucht. Es durfte also nicht zu auffallend erscheinen, daß in Gegen-



wart der Schwefelsäure oder selbst eines Ueberschusses des Bisulphates, der frei werdende Doppeltkohlenwasserstoff nur die zur Bildung des Aethers erforderliche Wassermenge absorbiren konnte.

Die vorgeschlagenen zwei Theorien scheinen mir demnach auf folgende Weise kurz zusammen gefaßt werden zu können.

Die Schwefelsäure sucht sich des Wassers im Alkohol zu bemächtigen; nimmt es nur die Hälfte auf, so verwandelt es ihn in Aether; nimmt es aber alles Wasser auf, so wird er in Doppeltkohlenwasserstoff verkehrt. Die Bildung des Bisulphates und des neutralen Sulphates vom Doppeltkohlenwasserstoff sind nur zufällige Erscheinungen, welche von der Aetherbildung ganz unabhängig sind.

Oder auch im Gegentheil, die Schwefelsäure bildet durch Vermischen mit Alkohol Schwefelweinsäure, deren Quantität durch die erste Einwirkung der Wärme noch vermehrt wird. Zerfällt diese Säure später wieder, so bildet sich dann erst Aether, der sich entbindet, in dem Maaße als die Schwefelweinsäure verschwindet.

3201. So weit war ungefähr die Frage gelöst, als Liebig einige Versuche zur weitern Erforschung dieses Gegenstandes anstellte, deren Resultate wir hier zusammenstellen wollen.

Destillirt man ein Gemenge aus gleichen Theilen Alkohol von 85 Proz. Gehalt und konzentrirter Schwefelsäure, so fängt dieses bei 120° zu kochen an und man erhält Alkohol. Bald steigt die Temperatur bis auf 127° und man erhält Alkohol mit Aether gemengt. Von diesem Hitzgrade an bis zu 140° geht Aether und Wasser über, und diese letztere Erscheinung dauert an bis zu 160°, wo dann die Flüssigkeit schwarz zu werden anfängt. Bei ungefähr 167° beginnt die Bildung von schweflichter Säure; zwischen 170° und 180° entbindet sich noch Aether, allein mit viel schweflichter Säure, ferner mit schwerem Weinöl gemengt, wobei zugleich auch Kohlenwasserstoff fortgeht.

Liebig nimmt dem gemäß an, daß die Schwefelweinsäure sich bildet und unzersetzt auch erhält bis 127°; daß sie

aber von diesem Punkte an und besonders gegen 140° hin sich in Schwefelsäure, Wasser und Aether zersetzt.

Um die Natur der reagirenden oder gebildeten Produkte genauer zu erforschen, bestimmte er die Siedepunkte der verschiedenen Hydrate der Schwefelsäure, welche unter den Bedingungen, denen die Operation unterliegt, gebildet werden können. Folgende Siedepunkte hat Liebig festgestellt.

	Siedepunkt.
$SO^3 + H^2 O$	316°
$SO^3 + H^6 O^3$	163 bis 170°
$SO^3 + H^8 O^4$	136 bis 140°
$SO^3 + H^{10} O^5$	118 bis 123°

Dem zu Folge sieht man, daß die Säure $SO^3 + H^8 O^4$ die einzige ist, welche in dem Gemenge, aus dem der Aether sich erzeugt, permanent bleiben kann. Eine schwächere Säure würde Wasser verlieren; eine stärkere Säure würde dagegen den Alkohol verkohlen.

Liebig macht seine Ansichten namentlich bei dem Gemenge geltend, welches aus 147 Th. Schwefelsäure und 110 Alkohol von 85 Proz. besteht, ein Gemenge, welches enthält

3 At. Säure . . . 3 SO^3, $H^2 O$
2 At. Alkohol . . . 2 $(C^8 H^{12} O^2 + H^2 O)$

Durch die Erhitzung verändert sich das Gemenge so, daß zwei Drittel der Säure sich in Schwefelweinsäure verwandeln und man hat dann zunächst

1 At. Schwefelweinsäure . . . . . . $2 SO^3 + C^8 H^{12} O^2$
1 At. verdünnte Schwefelsäure . . . $SO^3 + H^8 O^4$
1 At. Alkohol zu 85 Proz. Gehalt . . $C^8 H^{12} O^2 + H^2 O$

Ist dieses Gemenge bis auf 140° erhitzt worden, so entbindet sich plötzlich Aether und Wasser, indem die Schwefelweinsäure zersetzt wird. Zugleich aber bildet der freie Alkohol wieder neue Schwefelweinsäure, die sich dann ebenfalls wieder zersetzt.

Gegen diese Erklärung könnte man einwenden, daß im Allgemeinen der entstehende Aether des Wassers sich bemächtigt, um Alkohol zu bilden, und daß man hier eine gleichzeitige Entbindung des Aethers und Wassers annimmt. Liebig aber bemerkt, daß diese gleichzeitige Entbindung nur

scheinbar ist, indem der Aether von der Schwefelweinsäure und das Wasser von der verdünnten Säure herrührt. Diese Bemerkung hebt die Schwierigkeit auf genügende Weise.

Es ist demnach begreiflich, daß wenn man beständig Alkohol von 85 Proz. Gehalt zufließen läßt, so könnte die Erscheinung ununterbrochen fortdauern. Wenn man aber im Gegentheil aufhört Alkohol zuzugeben, so wird der Siedepunkt unaufhörlich steigen und eine zerstörende Reaction wird zwischen der Schwefelsäure und dem übrigen Alkohol eintreten.

Die Gegenwart eines leichten Ueberschusses von Wasser würde die Erscheinung des Aethers verzögern, ohne sie jedoch zu verhindern. Die Säuren $SO^3, H^6 O^3$ und $SO^3, H^8 O^4$, obgleich sie unfähig sind durch Mischen mit Alkohol in der Kälte Schwefelweinsäure zu erzeugen, geben jedoch diese ebenso gut als die konzentrirte Säure, wenn man das Gemenge bis zum Sieden erhitzt.

In einem Gemenge von Alkohol, Säure und Wasser wird sich also Aether bilden, wenn bei fortschreitender Destillation, indem der Ueberschuß vom Wasser oder Alkohol sich entbunden hat, man die Temperatur von 130° erreicht haben wird. Man hat also bei der Aetherbildung nur ein einziges Hinderniß zu fürchten, nämlich einen Ueberschuß von Schwefelsäure.

3202. Mitscherlich gelangte seinerseits auch zu ähnlichen Resultaten, er erklärt dieselben aber auf ganz andere Weise.

Wenn man 100 Th. Schwefelsäure, 20 Th. Wasser und 50 Th. absoluten Alkohol miteinander mischt und erhitzt dann das Gemenge bis der Siedepunkt auf 140° gestiegen, so braucht man nur Alkohol ununterbrochen in das Gefäß fließen zu lassen, um beständig Aether mit reinem Wasser und etwas Alkohol gemengt zu erhalten. Das Produkt enthält dann

65 Aether,
18 Alkohol,
17 Wasser.

Operirt man mit Alkohol von 82 Proz. Gehalt, so kann man 56 Proz. Aether erhalten; dieser entspricht dann 68 Prozenten Alkohol, der als rein angenommen ist. Es entgeht also

immer etwas Alkohol der Reaction, denn der reine Alkohol müßte 81 Aether und 19 Proz. Wasser geben.

Läßt man also einen Strom absoluten Alkohols durch ein bei 140° kochendes Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol gehen, so verschwindet der Alkohol und wird ersetzt durch entsprechende Mengen von Aether und Wasser, ohne daß hierbei andere Produkte sich bilden.

Nachdem Mitscherlich diese wesentliche Thatsache festgestellt hatte, erklärt er dieselbe, indem er annimmt, daß die Verwandlung des Alkohols in Aether und in Wasser durch eine eigenthümliche Einwirkung auf die Schwefelsäure geschähe. Da die Säure unverändert bleibt, so vermuthet er, daß sie durch bloße Berührung wirke, wie z. B. das Gold auf das oxydirte Wasser. Er reiht an diese Wirkung durch Kontakt viele andere Erscheinungen aus der organischen Chemie, von denen wir weiter unten sprechen werden.

Er ist der Ansicht, daß selbst die Bildung des Doppeltkohlenwasserstoffs einer Wirkung durch Kontakt zuzuschreiben sey, welche aber nur bei einer Temperatur statt findet, welche 200° noch übersteigt, und bei welcher der Alkohol sich in Wasser und Doppeltkohlenwasserstoff zersetzt, welche beide fortgehen.

Diese Theorie bietet zwar den großen Vortheil dar, daß sie viele noch einzeln stehende und unerklärte Erscheinungen in eine einzige Gruppe zu vereinigen sucht; allein es leuchtet zugleich auch ein, daß sie dieselben nicht erklärt und daß sie nur eine bequeme Definition darbietet, welche erlaubt, sich derselben einstweilen zu entledigen.

Die Kontaktreaktionen können zwar nicht mehr bestritten werden, und das oxydirte Wasser bietet uns ganz ähnliche Beispiele dieser Art dar; allein ehe wir die Aetherbildung zu dieser Reihe von Erscheinungen stellen, müssen die Eigenschaften der Schwefelweinsäure noch genauer untersucht werden.

Liebig erklärt also durch seine Theorie die Thatsachen, ohne daß man gezwungen ist, seine Zuflucht zu dieser neuen



t chemischer Wirkung *) zu nehmen und in dieser Bezie-
ng verdient sie vielleicht den Vorzug; allein die Theorie
itscherlichs wird ihrer Einfachheit wegen nicht weniger
hänger finden. Ehe wir aber zwischen beiden wählen,
llen wir neue Versuche abwarten, die mit reiner Schwefel-
insäure anzustellen sind, wenn man diese Frage auf genü-
ıde Weise beantworten will.

Wie es nun auch mit der Theorie sich verhalten mag,
steht doch wenigstens die eine Thatsache fest, daß verdünnte
hwefelsäure, welche bei 140° kocht, eine große Menge Al-
ol in Aether verändern kann. Diese Thatsache wird ohne
eifel bei der Bereitung des Aethers im Großen vortheil-
't benützt werden, und wird endlich das von Boullay zu-
t abgeänderte Verfahren bei der Aetherfabrikation noch mehr
vollkommnen.

Aldehyd
(als Zusatz.)

Döbereiner lehrte eine eigenthümliche ätherartige Flüssig-
kennen, die er Sauerstoffäther nannte und zu deren Dar-
ung er zweierlei Methoden angab. Es wurde dieses Produkt er-
en, erstlich durch Destillation des Alkohols mit Schwefelsäure und
nganüberoxyd, und zweitens durch Oxydation des Alkohols unter
twirkung von Platinschwarz.

*) Berzelius nennt die Kraft, vermöge welcher manche Körper schon durch den bloßen Kontakt mit andern, sowohl unorganischen als organischen Substanzen, diese theils zu Zersetzungen, theils zu neuen Verbindungen bestimmen, katalytische Kraft. Das Charakteristische dieser Kraft ist, daß der Körper, in welchem sie thätig ist, also der katalytisch wirkende Körper, nicht selbst weder zersetzt wird, noch Verbindungen bei dieser Art des chemischen Prozesses bildet, sondern dabei stets im freien unverbundenen Zustande verbleibt. Katalyse nennt ferner Berzelius die durch diese Kraft bewirkte Zersetzung der Körper, gerade so wie man durch das Wort Analyse die durch chemische Verwandtschaft der Körper bewirkte Zersetzung bezeichnet. Die katalytische Kraft ist z. B. thätig bei der Unwandlung der Stärke in Gummi und Zucker durch Schwefelsäure; bei der Verwandlung des Alkohols in Essigsäure durch Platinschwarz; bei der Zersetzung des oxydirten Wassers durch den Kontakt mit Alkalien und andern Substanzen ꝛc. Ganz analog soll nun nach Mitscherlich auch der Alkohol schon durch den bloßen Kontakt mit Schwefelsäure in Äther verwandelt werden, ohne daß die Schwefelsäure dabei mit in die Mischung der neuen Produkte eingeht. (Annales de Chim. et Phys. LVI, 146.

Liebig fand diese Flüssigkeit bei näherer Untersuchung aus zwei verschiedenen, ungleich flüchtigen Substanzen zusammengesetzt: die minder flüchtige nannte er Acetal (s. § 3241.) und die flüchtigere Aldehyd (zusammengezogen aus Alcohol dehydrogenatus).

Eigenschaften. Reiner Aldehyd ist ein farbloses, wasserhelles, sehr leichtflüssiges Liquidum von 0,790 spez. Gewicht; er siedet bei 21,8° C. und besitzt einen ganz eigenthümlichen ätherartigen, erstickenden Geruch, und beim Einathmen seines Dampfes verliert man auf einige Augenblicke die Fähigkeit Luft zu schöpfen.

Mit Wasser mischt er sich unter Erwärmung in jedem Verhältniß; versetzt man dieses wäßrige Gemisch mit Chlorcalcium, so scheidet sich der Aldehyd wieder vom Wasser ab und schwimmt als klare Schicht auf demselben. Gegen Alkohol und Aether verhält er sich wie gegen Wasser, und durch Schütteln mit Wasser kann er aus der Auflösung in Aether nicht getrennt werden. Mit Wasser und Alkohol verbunden ist er minder flüchtig. Die Auflösungen des Aldehyds im Wasser, Alkohol und Aether zeigen auf Pflanzenfarben gar keine Reaction.

Der Aldehyd ist leicht entzündlich und brennt mit blasser leuchtender Flamme. In einem mit Luft gefüllten Gefäße aufbewahrt, absorbirt er Sauerstoffgas und verwandelt sich allmählig in die stärkste Essigsäure; ganz besonders schnell geschieht dieß bei Mitwirkung von Platinschwarz.

Schwefel, Phosphor und Jod lösen sich im Aldehyd auf, ohne merkbare Zeichen von Veränderung.

Chlor und Brom werden unter starker Wärmeentbindung und Bildung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure aufgenommen, und es scheint, daß der Aldehyd dadurch in Chloral und Bromal verwandelt wird.

Verdünnte Salpetersäure mit Aldehyd erwärmt, wird zersetzt unter Entwicklung von salpetriger Säure und unter Bildung von Essigsäure.

Mit konzentrirter Schwefelsäure vermischt, wird er augenblicklich dunkelbraun, dann schwarz und dick.

Sehr charakteristisch ist sein Verhalten gegen Kali und Silberoxyd. Erwärmt man wäßrigen Aldehyd mit Kali, so wird die Flüssigkeit sogleich gelblich trübe; nach einigen Augenblicken scheidet sich auf ihrer Oberfläche eine rothbraune harzartige Substanz ab, welche sich in lange Fäden ziehen läßt und von Liebig Aldehydharz genannt wird.

Mit Silberoxyd und Wasser anfänglich schwach, nachher bis zum Kochen erhitzt, wird ersteres sogleich reduzirt, und das Metall überzieht eine

sröhre, in der der Versuch am besten anzustellen ist, mit einem gelglänzenden Ueberzug; dieß beweist, daß hierbei keine Gasentwick- g statt findet, die man überdieß auch nicht bemerkt. Nach erfolgter uktion hat man in der Flüssigkeit ein Silbersalz, das sich ohne Zer- ng unter Reduktion des aufgelösten Silbers nicht abdampfen läßt. rd diese Flüssigkeit kalt mit so viel Barytwasser vermischt, daß alles ber als Oxyd gefällt ist, und wird nun das niedergefallene Silber- in der nämlichen Flüssigkeit, also mit dem neu entstandenen Baryt- aufs Neue erhitzt, so wird es ohne Gasentwicklung vollständig zu tall reduzirt; vermischt man diese Flüssigkeit nun mit salpetersaurem beroxyd, so bildet sich bald eine Menge blättriger glänzender Kry- e von essigsaurem Silberoxyd, und außer Essigsäure bemerkt man bei kein anderes Produkt. Durch Kochen des Barytsalzes mit beroxyd ist demnach die mit Baryt verbundene Säure unter Auf- me von Sauerstoff in reine Essigsäure übergegangen.

Ganz gleiche Erscheinungen beobachtet man, wenn man wäßri- Aldehyd, dem man einige Tropfen Ammoniak zugesetzt hat, mit etersaurem Silberoxyd vermischt und erwärmt, und die hierbei statt- ende charakteristische Reduktion des Silberoxyds gibt das einfachste leichteste Mittel an die Hand, um die Gegenwart, auch der klein- Mengen, von Aldehyd in Flüssigkeiten nachzuweisen. Auf diesem ge kann man sich augenblicklich von dem Vorhandenseyn des Alde- s in dem Salpeteräther oder schweren Salzäther überzeugen.

Die Analyse wurde auf gewöhnliche Weise gemacht und es ergab daraus, daß der Aldehyd besteht aus

8 At. Kohlenstoff	305,748	oder	55,024
8 At. Wasserstoff	49,918		8,983
2 At. Sauerstoff	200,000		35,993
1 At. Aldehyd .	555,666		100,000

Das spez. Gewicht des Aldehyddampfes ist 1,532. Der Aldehyd t Verbindungen mit andern Körpern ein, von denen das Aldehyd- noniak die Bemerkenswertheste ist, weil man aus dieser Verbindung Aldehyd am leichtesten und reinsten darstellen kann.

Bereitung. Man gewinnt den Aldehyd aus seiner Ammoniak- bindung durch Destillation mit verdünnten Säuren. Die Darstel- g dieser Verbindung muß also der des Aldehyds vorausgehen.

Der Aldehyd entsteht nach Liebig auf mannigfaltige Weise aus her und Alkohol.

Treibt man Dämpfe von wasser- und alkoholfreiem Aether durch : weite, mit groben Glasstücken angefüllte glühende Glasröhre, so

zerfallen sie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Wasser; dabei bemerkt man einen kaum wägbaren Absatz von Kohle.

Leitet man diese Zersetzungsprodukte durch ein passendes Gefäß, was halb mit Aether angefüllt und wohl abgekühlt ist, so bleibt der Aldehyd im Aether aufgelöst. Wenn man nun von Zeit zu Zeit, ohne den Gang der Operation zu unterbrechen, den vorgeschlagenen Aether mit Ammoniakgas sättigt, das man, um es von allem Wasser zu befreien, durch eine mit gebranntem Kalk und geschmolzenem Kalihydrat angefüllte Röhre vorher leitet, so sieht man bald die Wände und den Boden des Gefäßes mit durchsichtigen und glänzenden Krystallen von Aldehydammoniak sich bedecken. Diese Krystalle hat man ganz rein, wenn man sie durch Pressen zwischen Papier von etwas anhängendem Wasser befreit und an der Luft trocknen läßt.

Am leichtesten und in beliebiger Menge kann man jedoch das Aldehydammoniak durch Destillation des verdünnten Alkohols mit Schwefelsäure und Manganüberoxyd oder schwefelsaurer Chromsäure darstellen. Man mischt 4 Th. Weingeist von 80 Proz., 6 Th. Manganhyperoxyd, 6 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser und destillirt das Gemisch. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Schäumen Aldehyd nebst Weingeist und einigen andern Produkten über; zugleich entwickelt sich auch etwas Kohlensäure. Da der Aldehyd äußerst flüchtig ist, so muß man das Destillat sehr sorgfältig abkühlen, wenn man nicht großen Verlust erleiden will. Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren; dieß findet statt, wenn ungefähr 6 Theile übergegangen sind.

Das Destillat bringt man mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium in eine Retorte und destillirt im Wasserbade 3 Th. davon ab. Die übergegangene Flüssigkeit wird über ihr gleiches Gewicht Chlorcalcium zum zweitenmal rektifizirt, so daß man zuletzt 1 $^1/_2$ Theile vom Wasser gänzlich, und vom Weingeist und einigen Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat.

Das Produkt dieser Operation wird nun mit Ammoniak gesättigt, was am leichtesten geht, wenn man es zuvor mit seinem doppelten Volum Aether mischt und dann in das Gemisch Ammoniakgas hinein leitet. Da der Aldehyd das Ammoniak sehr schnell absorbirt, so muß man eine Sicherheitsflasche anbringen, damit der Aldehyd nicht in den Ammoniakapparat zurücksteigen kann; auch muß man das Gefäß, in welchem die Mischung vor sich geht, mit kaltem Wasser umgeben, weil bei der Absorption des Gases starke Erwärmung statt findet.

In dem Maaße als nun die Flüssigkeit Ammoniak aufnimmt, :d sie trübe und setzt viel durchsichtige farblose Krystalle ab, diese d Aldehydammoniak, das man 2—3 Mal mit reinem Aether ab- schen muß, um es vollkommen rein zu erhalten.

Man kann den Aldehyd ferner erhalten, wenn man verdünnten ohol unter beständiger Abkühlung mit Chlorgas sättigt; dabei tritt r der Uebelstand ein, daß man viel Salzsäure als Nebenprodukt er- t, deren Wegschaffung lästig ist.

In dem gewöhnlichen sogenannten schweren Salzäther ist eine hliche Menge Aldehyd enthalten.

Destillirt man 3 Th. Weingeist von 80 Proz. mit 2 Th. Sal- rsäure von 1,25 sp. G. und rektifizirt das Produkt im Wasserbade, rhält man viel Salpeteräther, der mit Ammoniakgas gesättigt, sich wei Schichten trennt, von denen die untere eine konzentrirte Lö- z von Aldehydammoniak im Wasser ist.

Aldehyd wird ferner in beträchtlicher Menge bei der Einwirkung Platinschwarz auf Alkoholdämpfe gebildet. Wenn man die hierbei ldete Essigsäure, Acetal und Aldehyd enthaltende Flüssigkeit durch andlung mit kohlensaurem Kalk und Rektifikation von der Säure eit, und die rektifizirte Flüssigkeit mit Chlorcalcium sättigt, so schei- sich das aldehydhaltige Acetal in Form einer obenauf schwimmenden rartigen Flüssigkeit ab. Diese Flüssigkeit gibt nun, mit Ammo- ' gesättigt, sehr schöne wohlausgebildete Krystalle von Aldehydam- iiak. Dieses ist zusammengesetzt aus:

1 At. Aldehyd	555,666	oder	72,15
2 At. Ammoniak	214,474		27,85
	770,140		100,00

Der Aldehyd verbindet sich auch mit Sauerstoff und diese Verbin- g ist die bereits länger bekannte Lampensäure Davy's, welche Fa- ay und Daniell näher untersuchten.

Die Darstellung des Aldehyds aus der Ammoniakverbindung ist leicht. Man löst 2 Th. Aldehydammoniak in seinem gleichen Ge- ht Wasser, bringt diese Auflösung in eine Retorte und vermischt sie 3 Th. Schwefelsäure, die zuvor mit 4 Th. Wasser verdünnt worden.

Bei gelinder Erwärmung im Wasserbade entwickelt sich der Alde- unter lebhaftem Aufbrausen; man unterbricht die Destillation, in das Wasser im Wasserbade anfängt zu sieden.

Das Produkt der Destillation ist wasserhaltiger Aldehyd, den man i mit seinem gleichen Volum Chlorcalcium in groben Stücken in

eine t[illegible] Retorte bringt und rektifizirt. Der Aldehyd muß mit Chlorc[illegible]m vorsichtig zusammengebracht und wohl abgekühlt werden, weil sonst durch die dabei freiwerdende Wärme der Aldehyd leicht ins Kochen geräth und dann sich zum Theil verflüchtigen kann. Durch wiederholte Rektifizirung des Uebergegangenen über Chlorcalcium im Wasserbad erhält man völlig reinen Aldehyd, der bereits vollständig übergegangen ist, sobald die Temperatur des Wassers im Wasserbade auf 30° gestiegen ist.

Stellt man allgemeine Betrachtungen über die Entstehung des Aldehyds und der Essigsäure an, so bieten sich folgende interessante Bemerkungen dar.

Der Aldehyd entsteht aus dem Alkohol durch Verlust von 4 Atomen Wasserstoff.

Betrachtet man den Al[illegible]s das Hydrat des Aethers, so lassen sich nach Liebig folgende Ver[illegible]dungen entwickeln.

$C^8 H^6$ — unbekannter Kohlenwasserstoff
$C^8 H^6 O + H^2O$ — Aldehyd ($C^8H^8O^2$)
$C^8 H^6 O^2 + H^2 O$ — Aldehydsäure ($C^8 H^8 O^3$)
$C^8 H^6 O^3 + H^2 O$ — Essigsäurehydrat ($C^8 H^8 O^4$)

Es fragt sich, ob bei der Essigbildung die Entstehung des Aldehyds der der Essigsäure vorangeht? Obschon der Aldehyd sehr flüchtig ist und diese Eigenschaft der erwähnten Ansicht zu widersprechen scheint, so kann man sich doch den Prozeß nicht leicht anders denken. Eine Mischung von 1 Aldehyd mit 3 Wasser siedet erst bei 37°, und schon bei 30 — 35° geht die Essigbildung bekanntlich am rascheſten vor sich. Liebig glaubt, daß in manchen Fällen bloß Aldehyd und keine Essigsäure gebildet wird, weil man bei der Anlage von neuen Essigfabriken sich stets in Beziehung auf das zu erhaltende Produkt in Ungewißheit befindet. Man hört nämlich sehr häufig von Essigfabrikanten die Klage, daß in manchen Essigfässern, bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen, der Alkohol auf eine unbegreifliche Art verschwindet, ohne nur entfernt das Aequivalent Essigsäure zu geben. (Poggendorff Annalen XXXVI, 275.)

A. u. E.

Verbindungen der Säuren mit Doppeltkohlenwasserstoff.

3203. Wenn wir, wie bisher schon geschehen, den Doppeltkohlenwasserstoff als Basis des Alkohols oder Aethers be-

trachten, so werden wir veranlaßt, ihn uns auf gleiche Weise in den Verbindungen zu denken, welche er mit den Säuren bildet. Ueberhaupt geht dieses Gas Verbindungen ein, welche denen des Ammoniaks ganz ähnlich sind, indem jedes Ammoniakvolum durch ein gleiches Volum Doppeltkohlenwasserstoff ersetzt wird.

Die bekannten Verbindungen des Doppeltkohlenwasserstoffs können in drei oder vier verschiedene Abtheilungen gebracht werden.

1.) Die Aether oder neutralen Verbindungen, welche aus der Vereinigung des Doppeltkohlenwasserstoffs mit den Wasserstoffsäuren hervorgehen; diese sind sämmtlich wasserfrei.

2.) Die Aether oder neutralen Verbindungen, welche aus der Vereinigung dieses Gases mit den Sauerstoffsäuren gebildet werden; sie enthalten alle zwei Atome Wasser.

3.) Die sauren Verbindungen, welche durch verschiedene Sauerstoffsäuren gebildet werden. Es sind saure Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs, welche Wasser enthalten.

4.) Die sauren Verbindungen, welche durch die Einwirkung der wasserfreien Säuren auf den Alkohol oder Aether erzeugt werden. Es ist möglich, daß in diesen letztern der Doppeltkohleñwasserstoff eine Veränderung erlitten hat, so wie dieß bei der Säure und den erzeugten Produkten der Fall ist, welche der Klasse der Amide angehören.

3204. Neutrale Verbindungen. Die neutralen Verbindungen sind im Allgemeinen liquid, mehr oder minder flüchtig, wenig oder nicht löslich im Wasser und sehr beständig. Die in ihnen enthaltenen Säuren sind dergestalt masquirt, daß man die Verbindungen zerstören muß, um deren Eigenschaften wieder zu erkennen, wodurch allerdings die Aether sich wesentlich von der Klasse der Salze unterscheiden, in welche wir sie gestellt haben. Man hat uns diesen Einwurf oft gemacht, den wir übrigens zuerst selbst andeuteten, ohne uns jedoch durch denselben irre machen zu lassen. Der Doppeltkohlenwasserstoff ist allerdings nicht alkalisch und bildet Salze, welche sich den Berthollet'schen Gesetzen nicht unterordnen lassen. Die chlorwasserstoffsaure Verbindung wird nicht durch die Sibersalze gefällt; das oxalsaure Salz reagirt nicht

auf die Kalksalze, und die schwefelsaure Verbindung reagirt nicht auf die Barytsalze.

Wir haben bereits anderwärts bemerkt, daß die konzentrirte Salpetersäure nicht auf das Zinn einwirkt; daß die verdünnte Schwefelsäure am kräftigsten ist, und die Elektrizität am besten leitet. Es ist demnach begreiflich, warum Ampère die Unwirksamkeit des Kohlenwasserstoffs und seiner Salze, so wie ihren Widerstand gegen chemische Reactionen dem schlechten elektrischen Leitungsvermögen zuschreibt, welches alle diese Körper mit einander gemein haben. Ohne bis auf die elektrische Theorie der chemischen Erscheinungen zurück zu gehen, welche noch bestritten werden könnte, kann man wenigstens doch nicht läugnen, daß jede chemische Reaction von einer elektrischen Bewegung begleitet ist. Ist diese Bewegung rasch, so kann die chemische Wirkung sogleich eintreten; findet aber die Elektrizität beim Durchgange Hindernisse, so kann die chemische Reaction sehr langsam vor sich gehen oder selbst ganz unterbleiben. Die Aether würden dann dem letztern Falle angehören.

Wir haben bereits anderwärts gezeigt, daß die Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs auch als Salze anderer Art betrachtet werden können, wenn man die Existenz eines zusammengesetzten Metalls annimmt, welches durch die Formel $C^8 H^{10}$ ausgedrückt wird. Der Aether würde dann ein Oxyd dieses Metalls seyn und der Alkohol ein Hydrat dieses Oxydes. Dieses Metall würde ein Chlorid und andere ähnliche Verbindungen bilden; sein Oxyd würde Salze bilden, wenn es sich mit den Sauerstoffsäuren vereinigt. Diese Theorie aber, welche bei den Ammoniaksalzen näher beleuchtet werden soll, hebt die Schwierigkeiten jedoch nicht, welche wir bereits erwähnt haben; sie müßte gleichfalls die von Ampère vorgeschlagene oder irgend eine ähnliche Erklärung zu Hilfe nehmen.

Prüft man die verschiedenen Thatsachen näher, welche hierzu die betrachtenden Verbindungen darbieten, so sieht man, daß der Doppeltkohlenwasserstoff mit den Säuren Verbindungen bildet, welche durch Formeln ausgedrückt werden können, die denen der entsprechenden Ammoniakverbindungen ganz

sind, woraus sich zur Genüge ergiebt, daß beide Klas-
Körpern neben einander zu stellen sind.

llein in Folge einer besonderen Eigenschaft verbindet
Doppeltkohlenwasserstoff langsam und schwierig mit
uren; man muß ihm deshalb in dem kondensirten Zu-
n welchem er sich im Alkohol befindet, anwenden, um
den stärksten Säuren zu verbinden. In diesem Zu-
widersteht er der Einwirkung der schwachen Säuren.
ind diese Verbindungen aber einmal gebildet, so wider-
ie der Einwirkung der Reagentien, welche sich der
oder der Basis zu bemächtigen suchen. Die Zersetzun-
d sehr langsam, unvollständig, erfordern die Mitwir-
r Wärme und in den meisten Fällen eine sehr lange

lle diese Erscheinungen deuten auf eine Eigenschaft des
tkohlenwasserstoffs oder anderer bekannter Kohlenwas-
: hin, von der die Langsamkeit der Molekularbewegung
n Körpern abhängt. Sey es nun, daß diese langsame
ung von der schlechten elektrischen Leitungsfähigkeit,
on der Gestalt der Theilchen abhängig ist, jedenfalls
t sie ein aufmerksames Studium.

205. **Saure Verbindungen.** Die sauren Verbin-
, welche der Doppeltkohlenwasserstoff liefert, sind alle
sehr sauer und fähig, sich sogleich mit den schwächsten
zu verbinden. Sie leiten die Elektrizität, wenn sie mit
verdünnt sind.

Die Doppelsalze, welche sie bilden, sind in Absicht auf
ue Basis den **Berthollet'schen** Gesetzen unterworfen.
er in diesen Säuren und in ihren auflöslichen Doppel-
enthaltene Doppeltkohlenwasserstoff widersteht wie ge-
ch der Einwirkung derjenigen Körper, welche ihn aus-
i könnten. Ihre chemische Reaction gibt sich nur äußerst
m kund.

Diese sauren Verbindungen bilden sich nur durch die Ein-
ng starker Säuren auf den Alkohol und Aether. **Faraday**
rigens die Schwefelweinsäure dargestellt, indem er Schwe-
e und Kohlenwasserstoff auf einander einwirken ließ; allein
letzten Zeit hat man diese Erzeugungsart in Zweifel ge-

gezeichnete Körper, welche Chloral und Chloroform genannt wurden.

3174. Das Brom wirkt ohne Zweifel ganz ähnlich wie das Chlor auf den Alkohol. Man kennt wenigstens bereits das **Bromal** und **Bromoform**.

Um Bromal darzustellen, gießt **Löwig** Brom in absoluten Alkohol. Es findet dann eine lebhafte Reaction statt, begleitet von beträchtlicher Wärmeentbindung, wobei viel Bromwasserstoffsäure gebildet wird. Mit der Flasche, in welcher das Gemisch gemacht wird, verbindet man drei woulf'sche Flaschen; die erste bleibt leer, in die zweite gibt man Wasser und in die dritte eine Alkaliauflösung. Die Reaction hat erst dann vollständig statt gefunden, nachdem man zu einem Theil Alkohol ungefähr 15—20 Th. Brom gegeben hat.

In der leeren Flasche findet man Bromal, Hydrobromäther und eine krystallinische Substanz, welche man für Bromkohlenstoff hält. In der Flasche, in welcher das Gemenge gemacht worden, bleibt Bromal mit Bromalkoholöl gemischt zurück.

Man gibt die Produkte dieser beiden Flaschen zusammen und schüttelt sie mit Schwefelsäure, welche das Bromal abscheidet. Eine ähnliche Behandlung wird noch ausführlicher beim Chloral beschrieben werden.

Das Bromal ist flüssig, farblos, fühlt sich fett an und macht auch auf Papier Flecken, welche aber an der Luft wieder verschwinden, indem sich das Bromal verflüchtigt und zwar ohne eine Veränderung zu erleiden. Es löst sich im Wasser auf. Wird die Auflösung abgedampft, so erhält man große Krystalle von wasserhaltigem Bromal. Dieses ist äußerst leicht schmelzbar und zerfließt schon in der Hand. Das wasserfreie Bromal zieht die Feuchtigkeit der Luft an und liefert dann Krystalle, welche denen des hydratischen Bromals sehr ähnlich sind. Die konzentrirte Schwefelsäure entzieht dem wasserhaltigen Bromal das Wasser und es bildet sich wieder wasserfreies Bromal. Letzteres löst Brom auf, ohne eine Veränderung zu erleiden; ebenso löst es auch Schwefel und Phosphor auf. Die wasserfreien Alkalien verändern es nicht; dagegen entziehen die wasserhaltigen Alkalien ihm Brom und

Gehlen, neues allg. Journ. d. Chem. II, 206. — Pfaff, Gehlen Journ. f. Ch. u. Ph. V, 333. — Thenard, ebendas. IV, 24. — Boullay, Ann. de Chim. LXIII, 90. — Robiquet und Collin, Ann. de Ch. et Ph. I, 348.

3207. Mit dem Namen versüßter Salzgeist ꝛc., bezeichnete man ehedem das Produkt, welches man erhält, wenn man Alkohol entweder mit liquider oder gasförmiger Chlorwasserstoffsäure, oder mit einem Chlormetall destillirt. Auch hieß man früher das einfache Gemenge von Alkohol und konzentrirter Salzsäure so. Da die Alchemisten in diesem, unter gewissen Umständen bereiteten Produkte die Eigenschaft zu erkennen glaubten, mittelst desselben das Chlorgold von andern Chlormetallen scheiden zu können, so hielten sie seine Bereitung für äußerst wichtig. Man findet auch in ihren Werken viele Methoden zur Bereitung des versüßten Salzgeistes, und diese Bereitungsarten können alle mit mehr oder weniger Erfolg zur Darstellung des Chlorwasserstoffäthers gebraucht werden, obgleich man diesen Aether in seinem reinen Zustande erst seit wenigen Jahren kennt.

Paracelsus erhielt, indem er ein Gemenge von gleichen Theilen Salzsäure und Weingeist destillirte und fünfmal cohobirte, eine Flüssigkeit, welche zur Bereitung seiner Goldtinctur (aurum potabile) sich eignete. Basilius Valentinus in seinem Currus triumphalis antimonii oder Triumphwagen des Antimons schreibt vor: gleiche Theile Aetzsublimat und Antimon zu destilliren. Indem er dann das erhaltene Antimonchlorid mit Weingeist rektifizirte, erhielt er eine Flüssigkeit, welche er als Arzneimittel anwandte, und die seiner Meinung nach eine besondere Wirksamkeit besaß.

Man bereitete den weinigen Salzgeist auch, indem man gasförmige Salzsäure in Alkohol leitet, oder indem man ein Gemenge von Kochsalz, Schwefelsäure und Alkohol destillirt; oder endlich, indem man in einer tubulirten Retorte ein Gemenge von Weingeist, Schwefelsäure und Salmiak ganz gelinde erhitzt.

Diese verschiedenen Verfahrungsarten liefern alle Chlorwasserstoffäther, und doch kann man den ältern Chemikern die Ehre seiner Entdeckung nicht zuschreiben, denn zu Maquer's

der Oxalsäure, Benzoesäure und den meisten übrigen Säuren.

Bald verbinden sich die Säuren mit Doppeltkohlenwasserstoff, aber so daß sie saure Salze bilden, welche, wenn sie mit Mineralbasen neutralisirt werden, eigenthümliche Doppelsalze geben. Dieß sind die sauren Salze des Kohlenwasserstoffs, welche als Schwefel- Phosphor- und Oxal-Weinsäure bekannt sind. Bis jetzt sind es bloß die Schwefelsäure, Phosphorsäure und Oxalsäure, die man auf diese Weise mit dem Doppeltkohlenwasserstoff verbinden konnte.

Endlich wirken die Säuren auch auf den Alkohol, wie auf einen brennbaren Körper und treten ihm Sauerstoff ab; dieß ist der Fall bei der Chlorsäure, Bromsäure, Chromsäure rc.

Die wasserfreie Schwefelweinsäure löst sich in reinem Alkohol auf und liefert sogleich ein Bisulphat von Kohlenwasserstoff, das weiter unten beschrieben werden wird unter dem Namen Aethionsäure. Zugleich bildet sich auch wasserhaltige Schwefelsäure.

Mischt man konzentrirte Schwefelsäure mit Alkohol, so wird viel Wärme frei; es bildet sich auch ein doppeltschwefelsaurer Kohlenwasserstoff, dieser aber ist die Schwefelweinsäure. Zugleich nimmt ein Antheil Schwefelsäure noch mehr Wasser auf. Enthält aber die Schwefelsäure schon zu viel Wasser, so wirkt sie nicht schon beim bloßen Mischen auf den Alkohol ein; erhitzt man aber die Flüssigkeit, so wird dadurch die Reaction bewirkt und man erhält ebenfalls Schwefelweinsäure.

Erhitzt man zwei Theile konzentrirte Schwefelsäure mit einem Theil Alkohol, so erhält man das unter dem Namen **Aether** bekannte Produkt, welches Alkohol ist, der die Hälfte seines Wassers abgegeben hat.

Erhitzt man drei Theile Schwefelsäure und einen Theil Alkohol, so erhält man auch noch Aether, aber es bildet sich dann zugleich auch eine Substanz, die man schweres Weinöl genannt hat.

Erhitzt man endlich drei und einen halben oder vier Theile Schwefelsäure und einen Theil Alkohol, so entbindet sich hauptsächlich Doppeltkohlenwasserstoff; zugleich bildet sich

ser von 20° C. gefüllte Flaschen. Der Aether, der bei dieser Temperatur gasförmig ist, geht dann in diese Gefäße über.

Das Verfahren von Boullay liefert gleichfalls viel Aether; es besteht darin, daß man Alkohol, den man zuvor mit salzsaurem Gas gesättigt hat, bei gelinder Wärme destillirt. Kaum hat man einige Kohlen unter die Retorte gelegt, so fängt die Flüssigkeit an zu sieden; man sieht an verschiedenen Punkten eine Menge Blasen aufsteigen, welche man mittelst einer Röhre in eine mit Wasser gefüllte Flasche, dann in eine abgekühlte Röhre leitet; diese verdichten sich nun in Form eines äußerst flüssigen Liquidums.

Man kann auch die Methode von Basse anwenden, welcher ein Gemenge von Kochsalz, Schwefelsäure und konzentrirtem Alkohol destillirte und schon vor Gehlen ein ziemlich bedeutendes Quantum eines sehr flüchtigen ätherartigen Fluidums erhielt, welches er für Schwefeläther hielt.

3208. Ist der Chlorwasserstoffäther nach einer der hier beschriebenen Methoden bereitet und ganz rein, so besitzt er folgende Eigenschaften. Im liquiden Zustand ist er vollkommen farblos, reagirt nicht auf Lakmus oder Veilchensyrup, hat einen starken Geruch und eigenthümlich süßlichen Geschmack. Auf die Hand gegossen, fängt er sogleich an zu kochen und erzeugt eine beträchtliche Kälte. Er kocht bei 11° und ist daher in höherer Temperatur gasförmig.

Seine Dichtigkeit ist nach Thenard bei 5° gleich 0,874. Er erstarrt bei 29° unter Null noch nicht. Sein Dampf ist farblos und reagirt weder auf Lakmus noch auf salpetersaures Silber. Das spezifische Gewicht desselben ist 2,219. Das Wasser absorbirt davon ein dem seinigen gleiches Volum. Entzündet man ihn, so brennt er mit einer an den Rändern grünen Flamme und erzeugt viel Salzsäure. Gießt man Wasser in ein Zylinderglas, in welchem man Chlorwasserstoffäther verbrannt hat, so röthet dieses das Lakmuspapier stark und gibt mit Silbernitrat einen starken Niederschlag. Mit dem drei oder vierfachen Volum Sauerstoffgas gemengt, detonirt der gasförmige Aether, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen läßt, gewaltsam und liefert sein doppeltes Volum

Kohlensäure. Bei der Analyse mit Kupferoxyd habe ich gefunden, daß er 37 bis 38 Proz. Kohlenstoff enthält.

Der Chlorwasserstoffäther ist übrigens sehr beständig. Das Wasser zersetzt ihn erst nach langer Zeit; das Aetzkali in Stücken verändert ihn nicht, aber Kalisolution zersetzt ihn nach und nach, aber nur äußerst langsam. Er ist zusammengesetzt aus:

8 At. Kohlenstoff	306,10 oder	37,73
10 At. Wasserstoff	62,50	7,70
2 At. Chlor	442,65	54,57
1 At. Chlorwasserstoffäther . . .	811,25	100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	356,10	43,89
1 At. Salzsäure	455,15	56,11
1 At. Chlorwasserstoffäther . . .	811,25	100,00

Nämlich ein Volum Doppeltkohlenwasserstoff und ein Volum Salzsäure verdichtet zu einem Volum.

Läßt man ihn durch eine bis zum Rothglühen erhitzte Porzellanröhre gehen, so zersetzt er sich in Salzsäure und Doppeltkohlenwasserstoff. Zugleich setzt sich eine gewisse Menge Kohle ab und folglich entbindet sich auch eine entsprechende Menge Wasserstoff, was von der Zersetzung herrührt, welche der Doppelkohlenwasserstoff selbst in der Hitze erleidet. Es scheint, daß bei mäßiger Temperatur sich wirklich nur Salzsäure und Doppeltkohlenwasserstoff erzeugt, ohne daß Kohle sich absetzt.

Bromwasserstoffäther.

Synon. Hydrobromäther. Hydrobromnaphtha. Lat. Aether hydrobromicus. Franz. Éther hydrobromique.

Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXXIV, 99. Löwig, Ann. der Pharm. III, 288.

3209. Um diesen Aether zu bereiten, bringt man in eine tubulirte Retorte 40 Th. konzentrirten Alkohol von 38° und einen Theil Phosphor, und gießt dann durch den Tubulus 7 bis 8 Th. Brom. So oft das Brom mit dem unten im Alkohol liegenden Phosphor in Berührung kommt, so verbinden sich beide rasch unter Entbindung von Wärme. Das Phosphorbromid zersetzt dann das Wasser und den Alkohol und



liefert Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure. Man destillirt bei gelinder Wärme und leitet das Produkt in einen kleinen wohl erkälteten Ballon. Da die destillirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt ist, so scheidet sich der Bromwasserstoffäther davon und fällt zu Boden. Wenn die Flüssigkeit sauer ist, so fügt man zu dem Waschwasser noch etwas Aetzkali.

Der Bromwasserstoffäther ist farblos und durchsichtig, schwerer als Wasser, riecht sehr stark nach Aether und schmeckt eigenthümlich pikant. Er ist sehr flüchtig und im Alkohol sehr auflöslich, aus welchem er aber durch Wasser gefällt wird. Er verändert die Farbe nicht, wie der Jodwasserstoffäther, wenn man ihn unter Wasser aufbewahrt. Noch ist er nicht analysirt worden, allein der Analogie nach darf man seine Zusammensetzung folgendermassen annehmen:

8 At. Kohlenstoff	306,1	oder	22,72
10 At. Wasserstoff	62,5		4,64
2 At. Brom	978,3		72,64
1 At. Bromwasserstoffäther	1346,9		100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	356,1		26,48
1 At. Bromwasserstoffsäure	990,8		73,52
1 At. Bromwasserstoffäther	1346,9		100,00

Jodwasserstoffäther.

Synon. Hydriodäther. Jodwasserstoffnaphtha. Lat. Aether hydriodicus. Franz. Éther hydriodique.

Gay-Lussac, Ann. de Ch. et Ph. IX, 89. Serullas, ebendas. XXV, 323 und Fechner Rep. f. d. org. Ch. I, 359.

3210. Dieser Aether ist von Gay-Lussac entdeckt worden. Man erhält ihn, wenn man ein Gemenge von Alkohol und flüssiger Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. destillirt. Bringt man in eine Retorte 2½ Theile Jodphosphor, gießt dann einen Theil Alkohol von 0,845 darauf und destillirt das Gemenge bei gelinder Hitze, so bildet sich dieser Aether gleichfalls. Man kann dem Gemenge etwas Jod zugeben, wenn der Phosphor noch nicht ganz damit gesättigt seyn sollte. Gießt man ein neues Quantum Alkohol auf den Rückstand, der in der Retorte bleibt, so erhält man durch wiederholte Destillation eine neue Menge Aether. Serullas mischte 4 Theile

gleich auch im Alkohol auflösen. Man benützt diese Eigenschaft bei der Analyse, um einige Verbindungen dieser Gattung zu scheiden, z. B. um Chlorchrom, welches im Alkohol löslich ist, von darin unlöslichem Chlorblei zu trennen. Im Allgemeinen sind die genannten Verbindungen im Alkohol minder löslich als im Wasser.

Man benützt auch diese auflösende Eigenschaft des Alkohols, um gefärbte Flammen zu erzeugen. Mit einer weingeistigen Auflösung des Chlorkupfers erhält man grüne Flammen; das Chlorstrontium gibt eine purpurrothe Flamme; selbst das Chlornatrium verändert die Alkoholflamme und ertheilt ihr ein bleiches Ansehen.

Der Alkohol löst nicht nur diese binären Verbindungen auf, sondern verbindet sich auch mit ihnen und spielt die nämliche Rolle wie das Krystallisationswasser.

So viel ich weiß, verdankt man Hellot die erste Beobachtung dieser Art. Er hat eine eigentliche krystallisirbare Verbindung zwischen dem Alkohol und dem Antimonchlorür entdeckt. Diese Verbindungen sind weder genau untersucht, noch scharf bestimmt, aber sie verdienen gewiß die Aufmerksamkeit der Beobachter. Wir führen hier einige Beispiele dieser Gattung von Verbindungen an, mit welchen Graham Versuche angestellt hat.

Das trockne Chlorcalcium verbindet sich mit Alkohol unter Wärmeentbindung und löst sich in dieser Flüssigkeit auf. Die Temperatur erhebt sich zuweilen bis zum Siedepunkt. Die Auflösung ist dick, klebrig und durchsichtig; sie kocht bei 86°. Läßt man sie im gesättigten Zustande erkalten, so liefert sie rechtwinkelige blättrige Krystalle. Der Luft ausgesetzt, ziehen diese schnell Feuchtigkeit an. Diese Verbindung enthält ungefähr 62 Proz. Alkohol.

Das wasserfreie Zinkchlorid verbindet sich gleichfalls mit Alkohol und liefert eine Auflösung, welche, nachdem sie konzentrirt und wieder abgekühlt worden, zähflüssig und klebrig wie stark eingekochter Syrup erscheint. Sie setzt bald unregelmäßige Krystalle ab, welche ungefähr 15 Proz. Alkohol enthalten.

Auch das Manganchlorid löst sich im Alkohol unter Entbindung von Wärme auf und die konzentrirte Flüssigkeit liefert Krystalle, welche 52 Proz. Alkohol enthalten.

Graham erhielt sogar Verbinduugen des Alkohols mit den Chloriden des Magnesiums und des Eisens. Es ist höchst wahrscheinlich, daß viele wasserfreie Chloride dieselbe Eigenschaft besitzen.

Es wäre interessant, in dieser Beziehung die weingeistigen Auflösungen der Sulphuride und Cyanide der Alkalimetalle näher zu untersuchen. Vielleicht bekäme man Verbindungen, welche höchst merkwürdige Reactionen darböten.

3180. Der Alkohol verbindet sich auch mit den Salzen und löst viele derselben mehr oder minder leicht auf, indem er mit einigen krystallisirbare Verbindungen bildet, in welchen er die Rolle des Krystallisationswassers spielt. Um ähnliche Verbindungen darzustellen, müssen sowohl der Alkohol als die Salze, die man anwendet, vollkommen wasserfrei seyn. Graham hat einige Verbindungen dieser Art untersucht.

Die salpetersaure Magnesia z. B. löst sich im Alkohol in so bedeutender Menge anf, daß nur vier Theile kalten und zwei Theile kochenden Alkohols erforderlich sind, um 1 Th. dieses Salzes aufzunehmen. Beim Erkalten setzen die heißen Auflösungen perlmutterglänzende Krystalle ab, welche schmelzbar sind und 73 Proz. Alkohol enthalten.

Der wasserfreie salpetersaure Kalk löst sich im Alkohol sehr leicht auf, aber die Flüssigkeit krystallisirt nur bei starker Kälte. Die Verbindung gleicht der vorigen und enthält 41 Proz. Alkohol.

3181. Nach dem Wasser wird der Alkohol am häufigsten als Auflösungsmittel gebraucht. In der Hauswirthschaft wendet man ihn vielfach an. Mit Wasser verdünnt, wird er allgemein getrunken. Man gebraucht ihn als Auflösungsmittel bei Bereitung der Firnisse. Er ist Bestandtheil der gewöhnlichen Getränke, und zwar des Weins, des Biers, Ciders und aller gegohrenen Flüssigkeiten. In der Medizin wendet man ihn als Auflösungsmittel der wirksamen Stoffe vieler rohen Arzneikörper an; die so erhaltenen Produkte heißen Tinkturen.

Im Handel findet man nie absoluten Alkohol, sondern dieser enthält stets etwas Wasser, und heißt dann Weingeist; der schwächste aber wird Branntwein genannt.

Der Werth des Branntweins richtet sich nicht immer nach dem Gehalt an absolutem Alkohol, sondern hängt auch größtentheils von seinem Aroma oder seinem eigenthümlichen Geschmack ab. Die Weingeistsorten dagegen werden immer nach ihrem Alkoholgehalt gewürdigt.

Im Handelsverkehr verlangt man daher ein Mittel, wodurch man schnell und sicher den Alkoholgehalt einer jeden geistigen Flüssigkeit bestimmen kann.

Dieses Problem würde einige Schwierigkeiten darbieten, wenn es sich nämlich darum handelt, eine Flüssigkeit zu prüfen, die zugleich Alkohol, Wasser und irgend eine salzige oder zuckerige Substanz enthält. Man müßte dann Methoden anwenden, welche weiter unten beschrieben sind, wo von der Prüfung der Weine auf ihren Alkoholgehalt die Rede ist.

Handelt es sich dagegen um die Untersuchung einer Flüssigkeit, die nur aus Alkohol und Wasser besteht, so ist es schon hinreichend ihre Dichtigkeit und ihre Temperatar zu bestimmen, denn man hat Tafeln entworfen, welche dann unmittelbar den Gehalt dieser Getränke angeben.

Ehedem begnügte man sich mit sehr unvollkommnen Verfahrungsarten. Noch vor 100 Jahren schrieb man vor, Schießpulver in einen Löffel zu thun, Weingeist darauf zu gießen und diesen dann anzuzünden. Wenn das Pulver Feuer fing, so wurde der Weingeist für gut gehalten; im entgegengesetzten Falle aber wurde er verworfen. Es ist klar, daß der spirituöse Theil, nachdem er verbrannt ist, einen wäßrigen Rückstand hinterläßt, und daß daher das Pulver mit ein und demselben Weingeiste entweder sich entzünden, oder auch ganz unverbrannt und feucht liegen bleiben konnte, je nachdem man wenig oder viel vom letztern nahm. Diese Probe wurde also aufgegeben.

Schüttelt man Branntwein stark in einer Flasche, so bilden sich auf der Oberfläche desselben eine Menge Tröpfchen, und man sagt dann der Weingeist perlt. Diese Eigenschaft besitzt der Branntwein, der die holländische Probe

1,3 sp. G. mit Schwefelwasserstoff, und mischt hierauf die Flüssigkeit mit einem gleichen Volum einer ebenso spezifisch schweren Auflösung von schwefelweinsaurem Kalk. Das Gemenge wird hierauf im Marienbad erhitzt. Das Produkt verdichtet sich in einer wohl erkälteten Vorlage. Es enthält Wasser und Schwefelwasserstoff. Man trennt es von dem Letzteren durch etwas Quecksilberoxyd oder Quecksilbermercaptid. Das Wasser läßt sich leicht durch Chlorcalcium wegschaffen.

Das reine Produkt siedet bei 36° C. und nicht bei 62°. Das Quecksilbermercaptid löst sich in der 12 bis 15fachen Menge seines Gewichtes kochenden Alkohols auf, woraus es wieder in starkglänzenden blättrigen Krystallen anschießt, welche getrocknet dem polirten Silber gleichen.

Die ätherartige Flüssigkeit, welche man nach Zeise's Verfahren erhält, schwimmt auf dem Wasser. Dekantirt, dann mit reinem Wasser geschüttelt, um den adhärirenden Schwefelwasserstoff wegzuschaffen, und endlich vom Wasser mittelst geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt, zeigt es folgende Eigenschaften. Es ist ein farbloses Liquidum von äußerst durchdringendem Geruch, welcher zugleich an Assafoetida und Knoblauch erinnert, und von süßem Geschmack. Es brennt leicht und gibt dann schweflichte Säure.

Wird dieser Körper einer gelinden Destillation unterworfen, so zerfällt er in zwei Substanzen, welche nicht allein durch ihren verschiedenen Grad der Flüchtigkeit, sondern auch durch andere ausgezeichnete Eigenschaften sich von einander unterscheiden. Der flüchtigere Bestandtheil ist noch wenig untersucht worden und erhielt von Zeise den Namen Thialäther. Den andern Bestandtheil den dieser Chemiker Mercaptan nannte und dem ich, aus später hier unten anzuführenden Gründen, für Doppeltschwefelwasserstoffäther oder Bihydrosulphat des Kohlenwasserstoffs halte, bildet einen Körper von äußerst merkwürdigen Eigenschaften und ganz eigenthümlicher Natur.

Man erhält diesen Körper auch und zwar in noch größerer Menge, wenn man bei der oben beschriebenen Operation statt des Einfach-Schwefelbariums, das Doppelt-Schwefel-

barium ($Ba S^2$) anwendet. Am leichtesten aber erhält man denselben, wie sich erwarten ließ, durch die Reaction des hydrothionsauren Schwefelbariums ($Ba S + H^2 S$). Es erzeugt sich jedoch in diesem Falle auch Thialäther oder wenigstens ein diesem sehr ähnlicher Körper, obschon vergleichungsweise in geringer Menge.

3213. Um den doppelthydrothionsauren Aether vollkommen rein zu erhalten, muß man ihn mittelst Schwefelwasserstoff aus dem Salze ausscheiden, welches Zeise Quecksilbermercaptid nennt.

Der also bereitete doppelthydrothionsaure Kohlenwasserstoff ist eine klare Flüssigkeit, welche nicht erstarrt, selbst nicht bei 22°; er ist farblos und riecht wie andere Produkte dieser Art nach Knoblauch und Assafoetida, aber so durchdringend, daß kein anderer Körper in dieser Beziehung ihm gleich kommt. Sein Geschmack ist zugleich zuckersüß und ätherartig.

Das spezifische Gewicht desselben ist bei 15° — 0,842 und sein Siedepunkt 62°. Im Wasser ist er wenig auflöslich, dagegen löst er sich in allen Verhältnissen im Alkohol und im Schwefeläther auf. Auf Lackmus reagirt er nicht.

Sowohl die alkoholische als wäßrige Auflösung desselben gibt mit essigsaurem Blei einen starken zitronengelben Niederschlag; dagegen wirkt jene nicht auf salpetersaures Blei.

Bringt man diesen neuen Körper in Berührung mit Quecksilberoxyd, so zeigt sich eine lebhafte Reaction. Das Oxyd wird heftig angegriffen, es bildet sich Wasser und man erhält einen farblosen, krystallinischen Körper von besonderer Beschaffenheit. Derselbe Körper bildet sich auch mit dem Quecksilberchlorid (Aetzsublimat), und es bildet sich in diesem Falle Salzsäure, die fortgeht. Das Goldchlorid wird ebenfalls in einen ähnlichen Körper umgewandelt.

Der farblose, krystallinische Körper, welcher aus der Einwirkung des Doppelt-Schwefelwasserstoffäthers auf das Quecksilberoxyd entsteht, gibt, wenn er trocken mit Schwefelwasserstoff zusammen kommt, Zinnober und zugleich erzeugt sich dabei wieder Doppelt-Schwefelwasserstoffäther, ohne daß noch ein anderer Körper hierbei gebildet würde.

Zeise fand bei der Analyse diesen Körper zusammengesetzt aus:

2 At. Schwefel
8 At. Kohlenstoff
12 At. Wasserstoff.

Demnach würde die allgemeine Formel für das Mercaptan seyn: $C^8 H^{12} S^2$.

Die Zusammensetzung dieses Körpers kann rationell durch eine der folgendenden vier Formeln ausgedrückt werden:

$$H^2 + C^8 H^{10} S^2$$
$$H^2 + C^8 H^8 S + H^2 S$$
$$C^8 H^8 + {}^2H^2 S$$
$$C^8 H^{10} S + H^2 S$$

Die Elementarzusammensetzung dieses Körpers entspricht übrigens ganz der des Alkohols, wenn man sich nämlich die zwei Atome Sauerstoff des Alkohols durch zwei Schwefelatome ersetzt denkt.

Meiner Ansicht nach, muß man diesen Körper, wenn man streng rationell verfahren will, als einen wahren Aether betrachten und dafür die Formel $C^8 H^8 + 2 H^2 S$ annehmen. Demnach wäre derselbe also in die Klasse der Aether zu stellen, die durch Wasserstoffsäuren gebildet werden, nur mit dem Unterschied, daß er statt eines Atoms, zwei Atome Säure enthält.

Zeise verwirft diese Hypothese, wegen der Einwirkung, die der Schwefelwasserstoff auf das Quecksilbermercaptid ausübt, welche Reaction seiner Ansicht nach anzudeuten scheint, daß das Metall in diesem Körper nicht unmittelbar mit dem Schwefel verbunden ist. Ich gestehe aber, daß ich hierin keine so große Schwierigkeit erblicken kann. Wir sehen, daß die Quecksilberverbindung, welche aus $Hg S^2 C^8 H^{10}$ besteht, sich verwandeln kann in $Hg S + H^8 C^8, H^2 S$, wodurch eine Verbindung von Schwefelquecksilber und Schwefelwasserstoffäther ausgedrückt wird. Es ist also begreiflich, daß der Schwefelwasserstoff, indem er sich mit diesem Aether verbindet und ihn in Doppelt-Schwefelwasserstoffäther verwandelt, so einen flüchtigen Körper bildet, welcher, indem er nicht mit

dem Schwefelquecksilber verbunden bleiben kann, fortgeht und dieses frei und rein zurückläßt.

3214. Betrachtet man diesen Körper als ein Doppelhydrosulphat des Kohlenwasserstoffs, so muß man die Metallverbindungen, welche er bildet, und die Zeise Mercaptide nennt, als Aether betrachten, in denen die Hälfte der Säure sich durch ein Schwefelmetall ersetzt findet.

Das Quecksilbermercaptid schmilzt bei 86°. Die wieder erstarrte Masse gleicht dem geschmolzenen chlorsauren Kali. Es ist gewöhnlich geruchlos, beim Reiben aber entwickelt es einen eigenthümlichen Geruch. Bei 125° C. fängt dieser Körper an, sich zu zersetzen und gibt Quecksilber ab. Bei 175° ist die Zersetzung vollständig und liefert neben andern Produkten ein Oel, welches dem Thialäther gleicht. Das Quecksilbermercaptid ist im Wasser unlöslich und wenig löslich im Alkohol. Man kann es in einer konzentrirten Kaliauflösung auflösen, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Mit Ausnahme der Salpetersäure wirken die Säuren bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht darauf ein. Seine Formel ist

$$HgS + C^8 H^5, H^2 S$$

Das Goldmercaptid ist eine amorphe Masse, ohne Glanz und Farbe. Gegen Wasser, Alkalien und Säuren verhält es sich wie das Vorhergehende. Man kann es bis auf 220° erhitzen, ohne daß es eine sichtbare Veränderung erleidet.

Behandelt man es in einem Destillirapparat, so gibt es einen öligen Körper und es bleibt in der Retorte reines Gold zurück. Es hat die Formel

$$Au^2 S + H^5 C^8, H^2 S$$

Das Platinmercaptid, der trocknen Destillation unterworfen, verwandelt sich in Schwefelplatin. Die Zersetzung geschieht unter Lichtentwicklung; es hat die Formel

$$Pt S + C^8 H^5, H^2 S$$

Die Kali- und Natron-Mercaptide zeigen stets eine alkalische Reaction. Im wasserfreien Zustand können sie bis 100° erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden; allein im Wasser aufgelöst, werden sie durch Erhitzen sehr leicht verändert.

Verbindungen der Sauerstoffsäuren mit Doppeltkohlenwasserstoff.

Diese Verbindungen sind weit zahlreicher als diejenigen, velche aus der Vereinigung des Doppeltkohlenwasserstoffs nit den Wasserstoffsäuren hervorgehen; auch bietet ihre Ge'chichte größere Schwierigkeiten dar.

Mehrere derselben sind neutral, andere dagegen sind auer und liefern ganz eigenthümliche ausgezeichnete Doppel'alze. Es existiren endlich noch von einigen dieser Substan,en isomerische Modifikationen, wodurch die Zahl merkwür)iger und genau charakterisirter Körper, welche diese Gruppe 'nthält, noch vermehrt wird.

3215. Säuren. Die sauren Produkte erhält man)urch einfaches Mischen des Alkohols mit konzentrirten oder vasserfreien Säuren. Mäßige Steigerung der Temperatur)egünstigt ihre Bildung. Der wasserfreie Alkohol eignet sich)esser zu deren Bereitung als der käufliche Weingeist. Man 'ennt bis jetzt nur die Schwefelweinsäure und ihre beiden Jsomerien, die Phosphorweinsäure und Oxalweinsäure.

Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Gemische aus Alkohol und verschiedenen Säuren, denen die ältern Chemiker)en Namen weinige Säuren gaben, wenigstens einen Theil 'hrer besondern Eigenschaften der Bildung dieser Arten von Verbindungen verdanken. Sehr wünschenswerth und nützlich vürden Untersuchungen seyn, welche die Entdeckung neuer Verbindungen zum Zweck hätten, die ich in den weinigen Säuren vermuthe.

Die bekannten sauren Verbindungen sättigen die Basen, ndem sie Doppeltsalze bilden. Man nannte sie Säuren, und)etrachtete sie auch als solche. Dieser Umstand ist übrigens)on keiner sonderlichen Wichtigkeit, sobald man nur einmal)ie Natur dieser Körper kennt, welche im Allgemeinen saure Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs sind.

Wir haben bereits anderwärts die in dieser Beziehung ufgeworfene Frage näher beleuchtet, welche darin besteht, zu wissen, ob man diese Verbindungen als Salze des Dop)eltkohlenwasserstoffs, als Aethersalze oder gar als Alkohol-

Die Wirkung des Chlors, Broms und Jods auf dieselben ist noch nicht näher untersucht worden; ebenso die Wirkung der Säuren. Mit den Basen dagegen sind in dieser Beziehung folgende Versuche angestellt worden. Die wasserfreien Basen äußern im Allgemeinen keine Wirkung auf dieselben; dagegen bemächtigen sich die wasserhaltigen und starken Basen, wie Kali oder Natron, der Säuren und machen den Doppeltkohlenwasserstoff frei, welcher Wasser aufnimmt und wieder Alkohol wird.

Das Ammoniak verhält sich aber gegen diese Verbindungen auf ganz eigenthümliche Weise, wovon später bei Gelegenheit des Oxaläthers die Rede seyn wird.

Alle diese zusammengesetzten Aether äußern keine Wirkung auf das Chlorcalcium, wenigstens wenn sie nicht zu lange damit in Berührung gelassen werden. Es folgt daraus, daß man ihnen mit Hilfe dieser Substanz das Wasser oder den Alkohol entziehen kann, wenn sie beide nicht chemisch gebunden, sondern bloß beigemengt enthalten.

Die neutralen ätherartigen Verbindungen, welche hier Gegenstand der Betrachtung sind, können auf verschiedene Weise dargestellt werden, allein am besten gelingt die Bereitung, wenn man absoluten Alkohol mit Säuren im Momente ihres Freiwerdens in Berührung bringt, wie wenn sie z. B. aus einem ihrer Salze sich entbinden, das durch Schwefelsäure zersetzt wird. Es eignet sich daher stets ein Gemenge aus einem Salze, Alkohol und konzentrirter Schwefelsäure zur Bereitung derjenigen Aether, welche flüchtig sind.

Wenn man einst das neutrale Sulphat des Schwefelwasserstoffs darstellen kann, so wird man wahrscheinlich mittelst desselben viele andere Verbindungen dieser Art erzeugen können, und besonders vortheilhaft dürfte dieses dann zur Bereitung der nicht flüchtigen Aether sich erweisen.

Wir wollen nun der Reihe nach die verschiedenen neutralen und sauren Verbindungen dieser Ordnung betrachten.

Schwefelweinsäure.

Synon. Weinschwefelsäure. Lat. Acidum oenothionicum. Franz. Acide sulfovinique. Sulfate acide oder Bisulfate d'hydrogène carboné. Sulfate acide d'éther.

Dabit, Ann. de Ch. XXXIV, 289 und XLIII, 101. — Sertürner, Gilb. Ann. LX, 53. LXIV, 67 und Kastners Archiv VII, 436. — Vogel, Gilb. Ann. LXIII, 81. — Gay-Lussac, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 76 und Gilb. Ann. LXX, 403. — Witting, Buchners Repert. f. d. Pharm. IX, 349. Dulk, Berl. Jahrb. f. d. Ph. 1820. 382. — Heeren, Poggend. Ann. VII, 193. — Hennel, Ann. de Ch. et Ph. XXXV, 154 u. XLII, 77 u. Poggend. Ann. XIV, 273. — Dumas und Boullay Ann. de Ch. et Ph. XXXVI, 294. und Poggend. XII, 93. — Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XXXIX, 153 und XLII, 222. Poggend. Ann. XV, 20 u. Schweigg. J. LV, 160. — Wöhler und Liebig, Pogg. Ann. XXII, 486 und XXIV, 169. — Zeise, Erdm. und Schw.-Seidels J. f. p. Ch. I, 259. Magnus, Pogg. Ann. XXVII, 367. — Marchand, Pogg. Ann. XXXII, 454. — Liebig, Ann. d. Pharm. IX, 17. und Liebig u. Poggendorffs Handwörterbuch d. Chemie I, 128.

3217. Diese Säure ist ein Bisulphat des Kohlenwasserstoffs. Man scheidet sie leicht aus dem schwefelweinsauren Baryt, indem man die Basis dieses Salzes mittelst einer hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure fället, oder indem man schwefelweinsaures Blei durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die freigewordene Schwefelweinsäure bleibt dann im Wasser aufgelöst; man konzentrirt sie unter der Luftpumpe, wobei man darauf achten muß, die Operation nur so weit zu treiben, bis Schwefelsäure zu erscheinen anfängt, denn es würde sich sonst die Schwefelweinsäure schnell zersetzen.

Die also gewonnene Säure ist farblos, sehr sauer, syrupartig und wiegt 1,319. Schon in gelinder Hitze zersetzt sie sich. Fährt man mit der Konzentration unter der Luftpumpe zu lange fort, so wird sie zerstört und verwandelt sich in schweflichte Säure, Schwefelsäure und schwefelsauren Kohlenwasserstoff.

Sie löst sich im Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen auf. Vom Aether wird sie dagegen nicht aufgenommen.



Das Chlor scheint nicht auf sie einzuwirken. Die Salpetersäure verwandelt sie schnell bei mäßiger Erwärmung in Schwefelsäure.

Die Schwefelweinsäure bildet nur auflösliche Salze und diese krystallisiren im Allgemeinen sehr leicht und schön.

Es bildet sich diese Säure schon durch bloßes Mengen des Alkohols mit Schwefelsäure. Ebenso enthält das Rabel'sche Wasser der Pharmazeuten viel Schwefelweinsäure. Alle Schwefelsäure wird jedoch nicht in Schwefelweinsäure verwandelt; ein Antheil bleibt stets frei, wie aus den oben erwähnten Versuchen hervorgeht.

Verdünnt man die Schwefelweinsäure mit Wasser und läßt dann das Gemisch kochen, so bildet sich viel freie Schwefelsäure und zugleich wird wieder Alkohol erzeugt.

Es ist bereits oben bemerkt worden, daß wir die Entdeckung der schwefelweinsauren Salze und in Folge dieser die der Schwefelweinsäure selbst, Dabit verdanken, der durch seine Aethertheorie darauf geführt wurde, in den bei der Aetherbereitung bleibenden Rückständen eine minder sauerstoffhaltige Säure zu suchen, welche auflöslichere Salze als die Schwefelsäure bildet. Als er diese Rückstände durch Kreide oder kohlensauren Baryt behandelte, erhielt er wirklich neben unlöslichen schwefelsauren Salzen, zugleich noch lösliche Salze, die man später schwefelweinsaure Salze (Sulfovinates) nannte.

Später ging Sertürner noch weiter und beschrieb drei verschiedene Varietäten dieser neuen Säure. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen, welche die Chemiker unbeachtet ließen, wurden neuerdings durch Magnus vollkommen bestätigt.

Die lange Zeit nicht näher bestimmte Natur der Schwefelweinsäure, ist jetzt so ziemlich erforscht; wenn die Ansichten darüber voneinander noch abweichen, so beruht dieß allein nur auf der sehr beschränkten Deutung der nämlichen Formeln.

Nachdem Dabit zuerst die Existenz der schwefelweinsauren Salze dargethan, und Sertürner drei verschiedene Varietäten dieser Salze nachgewiesen hatte, lieferte Hennell die wichtigste Arbeit über diesen Gegenstand, indem er die erste genaue Analyse des schwefelweinsauren Kali's machte. Die spätern Analysen haben das Resultat seiner, über dieses Salz angestellten Beobachtungen nur bestätigt.

3218. Aus den Versuchen von Magnus geht hervor, daß sich die Schwefelweinsäure bei gewöhnlicher Temperatur nur dann erzeugen läßt, wenn man konzentrirte Schwefelsäure auf Alkohol einwirken läßt. Am meisten aber erhält man, wenn man absoluten Alkohol anwendet.

Der Aether bildet in der Kälte keine Schwefelweinsäure; die konzentrirte Schwefelsäure absorbirt ihn zwar, entläßt ihn aber wieder unverändert, wenn man sie mit Wasser verdünnt. Erhitzt man dagegen das Gemenge, so bildet sich viel Schwefelweinsäure, wie Magnus und Serullas gezeigt haben.

Während der Bildung der Schwefelweinsäure zerfällt die konzentrirte Schwefelsäure in zwei Antheile; der eine entzieht dem andern Wasser, und dieser vereinigt sich allein mit dem Alkohol. Diese beiden Quantitäten sind gleich, so daß die Reaction sich durch eine der beiden folgenden Formeln ausdrücken läßt:

$$4 SO^3, H^2O + C^8H^8, H^4O^2 = S^2O^6, H^8O^4 + S^2O^6, C^8H^8, H^4O^2$$

$$4 SO^3, H^2O + C^8H^8, H^4O^2 = S^2O^6, H^6O^3 + S^2O^6, C^8H^8, H^6O^3$$

nämlich 4 Atome konzentrirte Schwefelsäure und 1 At. Alkohol bilden 2 Atome Schwefelsäure mit 2 Atomen oder 1½ Atomen Wassergehalt, und 1 Atom Schwefelweinsäure.

Es folgt daraus, daß ein Ueberschuß von Alkohol bei dieser Reaction ganz nutzlos ist, und daß ein Bihydrat oder Sesquihydrat der Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur keine Schwefelweinsäure geben würde. Diese Resultate finden auch wirklich, wenigstens für die Schwefelsäure mit 2 Atomen Wassergehalt ihre Bestätigung. Es ist kein positiver Grund vorhanden, die Schwefelweinsäure durch eine oder die andere der beiden oben angeführten Formeln auszudrücken; aber die Wirkung der wasserfreien Schwefelsäure

auf den Alkohol und die Grenze, bei welcher sie aufhört, veranlassen mich, der erstern Formel den Vorzug einzuräumen.

Die vorangeschickten Bemerkungen beziehen sich nur auf das in der Kälte bereitete Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, das man z. B. erhält, wenn man den Alkohol unter der Luftpumpe abdampft und dessen Dämpfe durch konzentrirte Schwefelsäure absorbiren läßt.

Operirt man mit einem schnell bereiteten Gemenge, so verändert die entbundene Wärme die Resultate, wenigstens nach den Versuchen Hennells zu urtheilen. Indem er konzentrirte Schwefelsäure mit ihrem eignen Gewichte Alkohol von 0,82 mischte, fand er, daß durch die entwickelte Wärme ungefähr drei fünftel der Schwefelsäure in Schwefelweinsäure verwandelt wurden. Erhitzt man dieses Gemenge, so vermindert sich die Quantität der Schwefelweinsäure in dem Maaße als der Aether sich entbindet. Fügt man Wasser hinzu, damit es die Stelle des verdunsteten Aethers vertrete, und um die Konzentrirung der Schwefelsäure zu verhindern, so kann man durch länger fortgesetztes Kochen alle Schwefelsäure wieder finden und die Schwefelweinsäure gänzlich verschwinden machen.

Ferner fand Hennell, daß die konzentrirte Schwefelsäure, die mit einem dem ihrigen gleichen Gewichte Wassers und der vierfachen Menge Alkohol von 0,82. sp. Gewicht gemengt worden, Schwefelweinsäure geben kann, nicht sowohl durch die Mischung selbst, als vielmehr durch anhaltendes Kochen, das so lange fortgesetzt wird, bis ein der angewandten Alkoholmenge gleiches Gewicht von der Masse ausgetrieben worden.

3219. Schwefelweinsaure Salze oder Sulphovinate. (Sulfovinates.) Alle schwefelweinsauren Salze sind, wie bereits oben bemerkt worden, im Wasser und viele selbst im Alkohol auflöslich, weshalb man sie leicht von den entsprechenden Sulphaten trennen kann. Sie krystallisiren im Allgemeinen sehr schön; zuweilen aber auch in perlmutterglänzenden Blättchen, von fettigem Ansehen. In der Wärme zersetzen sich die Sulphovinate der Alkalien ungefähr in einer Temperatur von 200°. Es entbindet sich Wasser, schweflichte

Säure, Spuren von Kohlensäure und ein Oel, welches Serullas für identisch mit dem schweren Weinöl hält. Meiner Ansicht nach aber sollte dieser Gegenstand aufs Neue untersucht werden. Als Rückstand bleiben schwefelsaure Salze, die mit Kohle gemischt sind.

Erhitzt man gewisse schwefelweinsaure Salze, wie z. B. das Kalisalz mit konzentrirter Schwefelsäure, von der man gerade so viel nimmt, als zur Sättigung der Mineralbasis erforderlich ist, so erhält man nach Hennell wirklichen Schwefeläther. Setzt man zu dem schwefelweinsauren Salze ein dem seinigen gleiches Gewicht Wasser und dann eine entsprechende Menge Schwefelsäure, so erhält man bei der Destillation des Gemisches reinen Alkohol. Hennell sieht in diesen Versuchen einen hinreichenden Beweis für die Ansicht, daß die Schwefelweinsäure eine Hauptrolle bei der Aetherbildung spielt. Die erste Thatsache scheint mir einer ganz besondern Aufmerksamkeit der Chemiker werth zu seyn.

Erhitzt man ein Sulphovinat mit einer alkalischen Basis im Ueberschusse, so entbindet sich auch Alkohol, und zwar ohne eine Spur von Aether. Serullas hat sich sogar überzeugt, daß, wenn man die Sulphovinate lange mit Wasser kocht und dieses beständig während der Operation erneuert, sie sich in Alkohol, der fortgeht und in Bisulphate oder auch in Schwefelsäure und neutrale Sulphate verwandeln.

Die schwefelweinsauren Salze haben verschiedenen Wassergehalt. Das Kalisalz enthält zwei Atome; alle übrigen enthalten sechs Atome. Die Analyse des ersteren setzt es außer allen Zweifel, daß die Sulphovinate nicht als Salze betrachtet werden können, welche Alkohol zur Basis haben. Man kennt bis jetzt noch kein wasserfreies schwefelweinsaures Salz, allein man hat sich auch bis jetzt noch wenig Mühe gegeben, dergleichen darzustellen.

Die schwefelweinsauren Salze werden entweder aus den Rückständen dargestellt, welche bei der Aetherbereitung bleiben, oder aus einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und konzentrirter Schwefelsäure. Man erhitzt dieses Gemisch bis zum Sieden und läßt es dann erkalten. Sowohl die eine als die andere dieser Flüssigkeiten liefern, nachdem sie mit



kohlensaurem Kalk, Baryt oder Blei gesättigt worden, unlösliche Sulphate, welche man durchs Filter absondert und lösliche Sulphovinate, die man konzentrirt und krystallisiren läßt. Das Abdampfen muß durch Dampf oder im Wasserbad bei gelindem Feuer geschehen, sonst würde ein Theil des Salzes sich in Alkohol, Schwefelsäure und schwefelsaures Salz verwandeln.

Hat man die genannten Sulphovinate bereitet, so läßt sich daraus sehr leicht die Schwefelweinsäure abscheiden oder man kann sie zur Darstellung neuer schwefelweinsaurer Salze anwenden. Man braucht sie nur entweder durch Schwefelsäure oder durch Sulphate zu zersetzen. Im erstern Fall wird die Schwefelweinsäure frei, im zweiten bildet sich ein lösliches Sulphovinat und ein unlösliches Sulphat, welches man abscheidet.

3220. Schwefelweinsaures Kali. (Sulfovinate de potasse.) Es krystallisirt in glimmerähnlichen perlmutterglänzenden Schuppen, wie die Borsäure. Es fühlt sich fettig an und hat einen bittern Geschmack. Im Wasser ist es leicht auflöslich und an der Luft verändert es sich nur wenig. Erhitzt, schmilzt es und entwickelt einen Dampf, der sich entzündet und schwefelsaures Kali bleibt dabei als Rückstand. Das Kalisulphovinat enthält

1 At. schwefelsaures Kali . .	52,9
1 At. Schwefelsäure	24,3
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff .	17,3
2 At. Wasser	5,5
	100,0

Diese Analyse ist deshalb merkwürdig, weil sie die erste ist, durch welche wir einen richtigen Begriff von der Zusammensetzung der schwefelweinsauren Salze erhielten. Wir verdanken sie Hennell, und später wurde sie von Marchand wiederholt und bestätigt. Die in dem Salze enthaltene Wassermenge beweist, daß man die Sulphovinate nicht als Alkoholsalze betrachten kann.

Schwefelweinsaures Natron. (Sulfovinate de Soude.) Es krystallisirt in Parallelepipeden, die an der Luft verwittern; zuweilen erstarrt es auch zu körnigen blumenkohl-

Säure, Spuren von Kohlensäure und ein Oel, welches Serullas für identisch mit dem schweren Weinöl hält. Meiner Ansicht nach aber sollte dieser Gegenstand aufs Neue untersucht werden. Als Rückstand bleiben schwefelsaure Salze, die mit Kohle gemischt sind.

Erhitzt man gewisse schwefelweinsaure Salze, wie z. B. das Kalisalz mit konzentrirter Schwefelsäure, von der man gerade so viel nimmt, als zur Sättigung der Mineralbasis erforderlich ist, so erhält man nach Hennell wirklichen Schwefeläther. Setzt man zu dem schwefelweinsauren Salze ein dem seinigen gleiches Gewicht Wasser und dann eine entsprechende Menge Schwefelsäure, so erhält man bei der Destillation des Gemisches reinen Alkohol. Hennell sieht in diesen Versuchen einen hinreichenden Beweis für die Ansicht, daß die Schwefelweinsäure eine Hauptrolle bei der Aetherbildung spielt. Die erste Thatsache scheint mir einer ganz besondern Aufmerksamkeit der Chemiker werth zu seyn.

Erhitzt man ein Sulphovinat mit einer alkalischen Basis im Ueberschusse, so entbindet sich auch Alkohol, und zwar ohne eine Spur von Aether. Serullas hat sich sogar überzeugt, daß, wenn man die Sulphovinate lange mit Wasser kocht und dieses beständig während der Operation erneuert, sie sich in Alkohol, der fortgeht und in Bisulphate oder auch in Schwefelsäure und neutrale Sulphate verwandeln.

Die schwefelweinsauren Salze haben verschiedenen Wassergehalt. Das Kalisalz enthält zwei Atome; alle übrigen enthalten sechs Atome. Die Analyse des ersteren setzt es außer allen Zweifel, daß die Sulphovinate nicht als Salze betrachtet werden können, welche Alkohol zur Basis haben. Man kennt bis jetzt noch kein wasserfreies schwefelweinsaures Salz, allein man hat sich auch bis jetzt noch wenig Mühe gegeben, dergleichen darzustellen.

Die schwefelweinsauren Salze werden entweder aus den Rückständen dargestellt, welche bei der Aetherbereitung bleiben, oder aus einem Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und konzentrirter Schwefelsäure. Man erhitzt dieses Gemisch bis zum Sieden und läßt es dann erkalten. Sowohl die eine als die andere dieser Flüssigkeiten liefern, nachdem sie mit



kohlensaurem Kalk, Baryt oder Blei gesättigt worden, unlösliche Sulphate, welche man durchs Filter absondert und lösliche Sulphovinate, die man konzentrirt und krystallisiren läßt. Das Abdampfen muß durch Dampf oder im Wasserbad bei gelindem Feuer geschehen, sonst würde ein Theil des Salzes sich in Alkohol, Schwefelsäure und schwefelsaures Salz verwandeln.

Hat man die genannten Sulphovinate bereitet, so läßt sich daraus sehr leicht die Schwefelweinsäure abscheiden oder man kann sie zur Darstellung neuer schwefelweinsaurer Salze anwenden. Man braucht sie nur entweder durch Schwefelsäure oder durch Sulphate zu zersetzen. Im erstern Fall wird die Schwefelweinsäure frei, im zweiten bildet sich ein lösliches Sulphovinat und ein unlösliches Sulphat, welches man abscheidet.

3220. Schwefelweinsaures Kali. (Sulfovinate de potasse.) Es krystallisirt in glimmerähnlichen perlmutterglänzenden Schuppen, wie die Borsäure. Es fühlt sich fettig an und hat einen bittern Geschmack. Im Wasser ist es leicht auflöslich und an der Luft verändert es sich nur wenig. Erhitzt, schmilzt es und entwickelt einen Dampf, der sich entzündet und schwefelsaures Kali bleibt dabei als Rückstand. Das Kalisulphovinat enthält

1 At. schwefelsaures Kali	52,9
1 At. Schwefelsäure	24,3
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	17,3
2 At. Wasser	5,5
	100,0

Diese Analyse ist deshalb merkwürdig, weil sie die erste ist, durch welche wir einen richtigen Begriff von der Zusammensetzung der schwefelweinsauren Salze erhielten. Wir verdanken sie Hennell, und später wurde sie von Marchand wiederholt und bestätigt. Die in dem Salze enthaltene Wassermenge beweist, daß man die Sulphovinate nicht als Alkoholsalze betrachten kann.

Schwefelweinsaures Natron. (Sulfovinate de Soude.) Es krystallisirt in Parallelepipeden, die an der Luft verwittern; zuweilen erstarrt es auch zu körnigen blumenkohl-

ähnlichen Massen. Es ist bitter, löst sich in seinem Doppeltgewichte kalten Wassers und in der gleichen Menge kochenden Wassers auf. Es besteht aus:

1 At. schwefelsaurem Natron . .	42,7
1 At. Schwefelsäure	24,0
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff . .	17,1
6 At. Wasser	16,2
	100,0

Schwefelweinsaurer Baryt. (Sulfovinate de baryte.) Er krystallisirt in schönen viereckigen Tafeln, welche an der Luft sich nicht verändern, im luftleeren Raum aber 4,5 Proz. Wasser verlieren. Dieses Salz ist im Wasser sehr löslich, im Alkohol aber unlöslich. Der Destillation unterworfen, liefert er außer schweflichter Säure und brenzlichem Wasser, schweres Weinöl.

Man bereitet es gewöhnlich, indem man die Rückstände von der Aetherbereitung mit kohlensaurem Baryt sättigt und die ausgepreßte und filtrirte Flüssigkeit wird in einem Trockenofen gebracht. Nach Verlauf von einigen Tagen erhält man starkglänzende durchsichtige Krystalle, die sich als vierseitige Tafeln darstellen, welche an der Luft unverändert bleiben. Erhitzt man diese Krystalle vor dem Löthrohr, so schwärzen sie sich und riechen nach Aether und schweflichter Säure. Fährt man mit der Erhitzung länger fort, so bleibt ein schlackiges Email, aus schwefelsaurem Baryt bestehend, zurück. Es enthält dieses Salz

1 At. schwefelsauren Baryt . .	54,9
1 At. Schwefelsäure	18,9
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff .	13,4
6 At. Wasser	12,8
	100,0

Als Magnus dieses Salz bis auf 62,5° erhitzte, verlor es zwei Atome Wasser, also gerade so viel als es bei gewöhnlicher Temperatur unter dem Rezipienten der Luftpumpe verliert. In beiden Fällen hält das zurückbleibende Salz gerade so viel Wasser als erforderlich ist, um mit seinem Kohlenwasserstoff Alkohol zu bilden. Setzt man das Salz zu lange der Temperatur von 62,5° aus, so verliert es bald Alkoholdampf und wird sauer, während sich zugleich schwefel-



fast dieselben Produkte wie der Alkohol. Aus der Zusammensetzung des Aethers geht hervor, daß er zwei Volume Kohlenoxyd, vier Volume Sumpfluft und ein Volum ölbildendes Gas zu erzeugen strebt; allein die Resultate des Versuches sind etwas verwickelter. Man erhält in der Röhre eine Spur von Kohle und in der Vorlage kondensiren sich 2 Prozente eines braunen Oels, das zum Theil zäh erscheint, zum Theil blättrig krystallinisch ist. Der krystallinische Theil ist im Alkohol löslich, während die zähe Flüssigkeit sich nur im Aether auflöst. Das Gas besteht aus einem Gemenge von Sumpfluft, ölbildendem Gas, Kohlenoxyd und einigen Spuren von Kohlensäure.

Dieser Versuch, der von Th. v. Saussure mit vieler Sorgfalt angestellt wurde, klärte die Natur des Aethers sehr auf, allein seine Zusammensetzung ist erst durch die nachstehenden Analysen ganz klar dargethan worden.

Der Aether entzündet sich äußerst leicht und brennt mit weißer rußender Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Wird sein Dampf mit dem zehnfachen Volumen Sauerstoff gemengt, so verbrennt er mit heftiger Detonation, wenn man einen elektrischen Funken durchschlagen läßt und liefert 4 Volume Kohlensäure, indem er sechs Volume Sauerstoffgas absorbirt. Enthält das Sauerstoffgas mehr als das Drittel seines Volums Aether, so ist die Verbrennung nicht vollkommen. Läßt man einen elektrischen Funken durch ein in gleichen Proportionen angewendetes Gemenge von Luft und Aether schlagen, so verpufft dieser nicht und bleibt unverändert. Läßt man in eine Flasche mit Sauerstoffgas einige Tropfen Aether fallen, so reicht schon der sogleich sich bildende Aetherdampf zur Bildung eines explodirenden Gasgemenges hin.

Bereits Gay-Lussac hat schon, indem er die von Th. von Saussure erhaltenen Resultate mit der Dichtigkeit des Aetherdampfs zusammenhielt, die wahre Zusammensetzung dieses Körpers festgestellt. Später mittelst Kupferoxyd gemachte Analysen haben dieß vollkommen bestätigt. Der Aether besteht sonach aus:

Boden sinkt. Dieses Oel ist das schwere Weinöl. Es geht auch schweflichtsaures Gas über und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Kalk mit etwas Kohle gemengt, zurück.

Serullas betrachtete die Destillation des schwefelweinsauren Kalks als das beste Mittel zur Darstellung des schweren Weinöls.

3221. Schwefelweinsaures Eisen. (Sulforinate de fer). Die Schwefelweinsäure löst das metallische Eisen unter Aufbrausen und Entwicklung von Wasserstoff auf. Die Auflösung ist farblos, schmeckt süßlich und wird nicht durch Chlorbarium gefällt. Bei freiwilligem Verdunsten erhält man vierseitige weißlichgelbe Säulen. Diese Krystalle effloresziren an der Luft und werden nach einigen Tagen undurchsichtig.

Wendet man die Rückstände von der Aetherbereitung zur Erzeugung von Eisenvitriol an, indem man Blechabfälle hierzu nimmt, so muß sich viel schwefelweinsaures Eisen bilden, das aber bei länger fortgesetztem Kochen sicher wieder verschwinden würde.

Schwefelweinsaures Blei. (Sulphovinate de plomb). Man erhält, wie oben erwähnt, dieses Salz, indem man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure durch kohlensaures Blei sättigt. Die filtrirte Flüssigkeit muß im Sandbad abgedampft werden. Durch gelindes Kochen wird dieselbe nicht zersetzt; fährt man aber mit dem Kochen länger fort, so setzt sich etwas schwefelsaures Blei ab. Der Luft ausgesetzt, bedeckt sich die Flüssigkeit mit einem Häutchen von kohlensaurem Blei.

Durch langsames Abdampfen erhält man eine Salzmasse, die so schnell aus der Luft Wasser anzieht, daß sie in einigen Stunden zerfließt.

Das getrocknete Salz erfordert kaum die Hälfte seines Gewichtes Wasser zur Auflösung. Im Alkohol ist es sehr auflöslich.

Der Destillation unterworfen, liefert es schweres Weinöl und es bleibt schwefelsaures Blei mit etwas Kohle gemengt, zurück. Diese Eigenschaften beobachtete Vogel in dem von ihm dargestellten Produkte. Boullay und ich,

wir haben unter gleichen Umständen ein saures, in seidenartigen Nadeln krystallisirtes Salze erhalten. Die Sulphovinate des Blei's verdienen also aufs Neue untersucht zu werden.

Schwefelweinsaures Kupfer. (Sulphovinate de cuivre). Man bereitet es unmittelbar durch Auflösen des kohlensauren Kupfers in Schwefelweinsäure. Die Auflösung liefert durch Abdampfen blaue Krystalle in großen Tafeln, welche sich im Wasser und im Alkohol auflösen. Dieses Salz wird durch Chlorbarium nicht gefällt. Es geht in schwefelsaures Salz über, wenn man es bis einige Grade über den Siedepunkt des Wassers erhitzt, oder auch, wenn man es lange Zeit im Wasser kochen läßt. Sehr leicht erhält man es auch mittelst schwefelweinsaurem Baryt und schwefelsaurem Kupfer. Dieses Salz enthält wahrscheinlich sechs Atome Wasser. Wir haben acht Atome angenommen, weil wir uns damit begnügten, es durch bloßes Auspressen zwischen doppeltem Fließpapier auszutrocknen. Es sollte daher wiederholt analysirt werden, nachdem es zuvor nur an der Luft getrocknet worden.

Aethionsäure. (Acide éthionique.)

Sertürner, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 62 und Gilbert Ann. LX, 53 und LXIV, 67. Magnus, Pogg. Ann. XXVII, 367. Ann. d. Pharm. XIII, 35.

3222. Im Jahr 1818, als die Versuche von Dabit beinahe vergessen waren, beschrieb Sertürner, aber nicht sonderlich klar, drei Säuren, welche sich bei der gegenseitigen Einwirkung der Schwefelsäure und des Alkohols bilden. Er nannte erste Äthionsäure diejenige, welche wir Schwefelweinsäure nennen, und zweite und dritte Äthionsäure, zwei andere Säuren, deren Existenz so ungewiß zu seyn schien, daß man wenig darauf achtete. Indessen hat Magnus in neuster Zeit die Säuren Sertürners oder wenigstens etwas Aehnliches wieder gefunden.

Wir wollen diese neuen Körper nun beschreiben, indem wir den ersten Aethionsäure und den zweiten Isäthionsäure nennen. Beide sind nicht nur isomerisch unter sich,

Boden sinkt. Dieses Oel ist das schwere Weinöl. Es geht auch schweflichtsaures Gas über und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Kalk mit etwas Kohle gemengt, zurück.

Serullas betrachtete die Destillation des schwefelweinsauren Kalks als das beste Mittel zur Darstellung des schweren Weinöls.

3221. Schwefelweinsaures Eisen. (Sulfovinate de fer). Die Schwefelweinsäure löst das metallische Eisen unter Aufbrausen und Entwicklung von Wasserstoff auf. Die Auflösung ist farblos, schmeckt süßlich und wird nicht durch Chlorbarium gefällt. Bei freiwilligem Verdunsten erhält man vierseitige weißlichgelbe Säulen. Diese Krystalle effloresziren an der Luft und werden nach einigen Tagen undurchsichtig.

Wendet man die Rückstände von der Aetherbereitung zur Erzeugung von Eisenvitriol an, indem man Blechabfälle hierzu nimmt, so muß sich viel schwefelweinsaures Eisen bilden, das aber bei länger fortgesetztem Kochen sicher wieder verschwinden würde.

Schwefelweinsaures Blei. (Sulphovinate de plomb). Man erhält, wie oben erwähnt, dieses Salz, indem man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure durch kohlensaures Blei sättigt. Die filtrirte Flüssigkeit muß im Sandbad abgedampft werden. Durch gelindes Kochen wird dieselbe nicht zersetzt; fährt man aber mit dem Kochen länger fort, so setzt sich etwas schwefelsaures Blei ab. Der Luft ausgesetzt, bedeckt sich die Flüssigkeit mit einem Häutchen von kohlensaurem Blei.

Durch langsames Abdampfen erhält man eine Salzmasse, die so schnell aus der Luft Wasser anzieht, daß sie in einigen Stunden zerfließt.

Das getrocknete Salz erfordert kaum die Hälfte seines Gewichtes Wasser zur Auflösung. Im Alkohol ist es sehr auflöslich.

Der Destillation unterworfen, liefert es schweres Weinöl und es bleibt schwefelsaures Blei mit etwas Kohle gemengt, zurück. Diese Eigenschaften beobachtete Vogel in dem von ihm dargestellten Produkte. Boullay und ich,

r haben unter gleichen Umständen ein saures, in seidenar-
en Nadeln krystallisirtes Salze erhalten. Die Sulphovi-
te des Blei's verdienen also aufs Neue untersucht zu werden.

Schwefelweinsaures Kupfer. (Sulphovinate
cuivre). Man bereitet es unmittelbar durch Auflösen des
ılensauren Kupfers in Schwefelweinsäure. Die Auflösung
'ert durch Abdampfen blaue Krystalle in großen Tafeln,
lche sich im Wasser und im Alkohol auflösen. Dieses Salz
rd durch Chlorbarium nicht gefällt. Es geht in schwefel-
ıres Salz über, wenn man es bis einige Grade über den
edepunkt des Wassers erhitzt, oder auch, wenn man es
ıge Zeit im Wasser kochen läßt. Sehr leicht erhält man
auch mittelst schwefelweinsaurem Baryt und schwefelsau-
ı Kupfer. Dieses Salz enthält wahrscheinlich sechs Atome
ıſſer. Wir haben acht Atome angenommen, weil wir uns
nit begnügten, es durch bloßes Auspreſſen zwischen dop-
tem Fließpapier auszutrocknen. Es sollte daher wieder-
t analysirt werden, nachdem es zuvor nur an der Luft ge-
cknet worden.

Aethionsäure. (Acide éthionique.)

Sertürner, Ann. de Ch. et Ph. XIII, 62 und Gilbert Ann.
53 und LXIV, 67. Magnus, Pogg. Ann. XXVII, 367. Ann.
Pharm. XIII, 35.

5222. Im Jahr 1818, als die Versuche von Dabit
nahe vergessen waren, beschrieb Sertürner, aber nicht
derlich klar, drei Säuren, welche sich bei der gegenseitigen
ıwirkung der Schwefelsäure und des Alkohols bilden. Er
ınte erste Äthionsäure diejenige, welche wir Schwefelwein-
re nennen, und zweite und dritte Äthionsäure, zwei an-
e Säuren, deren Existens so ungewiß zu seyn schien, daß
n wenig darauf achtete. Indessen hat Magnus in neu-
Zeit die Säuren Sertürners oder, wenigstens etwas
ınliches wieder gefunden.

Wir wollen diese neuen Körper nun beschreiben, indem
den ersten Aethionsäure und den zweiten Isäthion-
ıre nennen. Beide sind nicht nur isomerisch unter sich,

sondern auch meinen Versuchen nach isomerisch mit der eigentlichen Schwefelweinsäure, und unterscheiden sich voneinander nur durch den Wassergehalt.

Diese beiden neuen Säuren sind das Produkt der Reaction wasserfreier Schwefelsäure auf den Alkohol. Leitet man nämlich wasserfreie Schwefelsäure in absoluten Alkohol, so entbindet sich, wenn die Temperatur etwas gesteigert wird, schweflichte Säure und ein Geruch nach süßem Weinöl. Verhindert man aber das Steigen der Temperatur und operirt langsam, so wird alle Schwefelsäure durch den Alkohol absorbirt, und es bildet sich ohne irgend eine Gasentwicklung eine ölige Flüssigkeit. Hat man zu wenig Alkohol angewendet, so bilden sich Krystalle von wasserfreier Schwefelsäure, welche sich lange Zeit unter der erwähnten Flüssigkeit konserviren; sie lösen sich bei Zugabe von Alkohol auf. Hat man aber von diesem gleich anfangs eine hinreichende Menge angewendet, so mischt sich die Flüssigkeit, welche sich bildet, mit Wasser, ohne merkliche Wärmeentbindung.

Wird diese wäßrige Auflösung durch Baryt gesättigt, so erhält man einen beträchtlichen Niederschlag von Sulphat dieser Basis, zugleich aber auch ein lösliches Barytsalz, das sich sehr leicht zersetzt, weshalb man es im luftleeren Raum abdampfen muß.

Dieses neue Salz enthält Schwefelsäure, es ist aber nicht schwefelweinsaurer Baryt, denn dieser ist im Alkohol auflöslich, krystallisirt und giebt in hoher Temperatur schweflichte Säure und süßes Weinöl. Das neue Salz löst sich dagegen nicht im Alkohol auf, kann nicht zum Krystallisiren gebracht werden, liefert beim Erhitzen kein süßes Weinöl, sondern nur Schwefelsäure in beträchtlicher Menge und verbreitet einen eigenthümlichen empyreumatischen Geruch.

Nach **Magnus** enthält sie:

2 At. Schwefelsäure	41,3
1 At. Baryt	39,4
8 At. Kohlenstoff	12,6
8 At. Wasserstoff	2,1
2 At. Wasser	4,6
	100,0



Im Allgemeinen lösen sich die sehr wasserstoffhaltigen Körper besser im Aether als im Alkohol und besser im Alkohol als im Wasser auf. Der umgekehrte Fall findet statt bei den sauerstoffreichen organischen Körpern.

5194. Bereitung des Aethers. Man bereitet den Aether, indem man ein bloßes Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure destillirt und das erhaltene Produkt mittelst Wasser und Alkalien reinigt und zuletzt noch einmal destillirt. Schon seit langer Zeit hatte man nun beobachtet, daß die Schwefelsäure durch diese Behandlung nicht verändert wurde, und man suchte deshalb Nutzen daraus zu ziehen.

Cadet empfahl zum Beispiel, auf die nach der ersten Destillation in der Retorte bleibende Schwefelsäure ein dem zuerst angewendeten gleiches Quantum Alkohol zu gießen und nun die Destillation zu wiederholen. Die Erfahrung lehrte aber bald, daß dieses Verfahren verworfen werden mußte; weil eine zu hohe Temperatur die Säure gegen das Ende der ersten Destillation verändert hatte.

Boullay rieth ein zweckmäßigeres Verfahren, das allgemein wurde. Es besteht darin, daß man dem Gemenge Alkohol zugibt, in dem Maaße als die Bildung des Aethers vorwärts schreitet. Dieses Verfahren muß allen Versuchen, den Aether sicherer und wohlfeiler zu bereiten, zum Grunde gelegt werden. Wir werden auch sehen, wenn weiter unten die Theorie der Aetherbildung abgehandelt wird, daß durch diese Methode eine beliebig große Menge Aether in Alkohol verwandelt werden kann. Da das bis auf diesen Punkt vervollkommnete Verfahren meines Wissens noch nicht im Großen ausgeführt worden, so werde ich hier nur die bis jetzt angewendeten Apparate beschreiben.

5195. Die an sich zwar sehr einfache Bereitung des Aethers erfordert doch einige Vorsichtsmaaßregeln, welche hier nun angedeutet werden sollen. Man mischt gleiche Theile konzentrirte Schwefelsäure und rektifizirten Alkohol von 36°. Da die Wärme, welche sich während des Mischens entbindet, so bedeutend seyn würde, daß dadurch die Gefäße zerspringen würden, so muß man die Säure unter beständigem Umrühren des Gemenges in kleinen Portionen zugeben. Wird

funden, welche man durch Erhitzung des äthionsauren Ba
erhält.

Läßt man eine Auflösung dieses Salzes kochen und
tigt sie nachher aufs Neue mit Baryt, um die freigewor
Schwefelsäure wegzuschaffen, so erhält man viel schwefel
ren Baryt, und ein Doppelsalz dieser Basis, das Schw
säure enthält. Dieses Salz krystallisirt und unterscheidet
wesentlich sowohl vom schwefelweinsauren als auch
äthionsauren Baryt, aus welchem es dargestellt wird.
löst sich schwierig, aber doch leichter als der äthionsaure
ryt in Alkohol auf, so daß, wenn letzterer nicht vollstä
zersetzt worden und man ein Gemenge von beiden Sa
hat, man solche mittelst konzentrirtem Alkohol scheiden k
wenn man ein beträchtliches Quantum davon anwendet.

Der isäthionsaure Baryt krystallisirt leicht aus e
Auflösung im Alkohol oder Wasser. Er kann, ohne sich
zersetzen und Wasser zu verlieren, einer Temperatur von 2
widerstehen; erhitzt man ihn aber noch stärker, so bläh
sich auf, indem er sich auf eine ganz besondere Weise erh
wird schwarz, entwickelt eine noch nicht näher untersu
Flüssigkeit und riecht ganz eigenthümlich durchdringend.

Dieses Salz detonirt sehr heftig, wenn es mit chlor
rem oder salpetersaurem Kali gemengt und erhitzt wird.
ziemlich starkes Quantum von kohlensaurem Natron be
mengt, verhindert diesen Effekt nicht. Noch hat man
Schwefelsäuregehalt dieses Salzes nicht genau bestim
können. Am besten gelangt man zum Ziel, wenn man
Gemenge von 1 Theil dieses Salzes mit 3 Th. Salpeter
ebenso viel kohlensauren Natron fein pulverisirt und in k
nen Portionen in einen glühenden Platintiegel einträgt,
bei man aber den Tiegel jedesmal sogleich wieder zudecken m

Magnus fand dieses Salz zusammengesetzt aus

Schwefelsäure	41,5
Baryt	39,6
Kohlenstoff	12,8
Wasserstoff	2,0
Wasser	4,8
	100,7



raus sich ergibt, daß dasselbe vollkommen ebenso gemischt wie das vorhergehende Salz.

3224. Man ersieht hieraus, daß die Untersuchungen über Schwefelweinsäure, die Aethionsäure und Isäthionsäure h nicht als geschlossen angenommen werden können *); man n deshalb auch noch nicht mit Sicherheit bestimmen, wie e Klasse von Körpern betrachtet werden muß. Nach i jetzigen Stande unserer Erfahrung, die wir in dieser sicht erlangt haben, kann man wenigstens zuversichtlich aupten, daß, indem man diese Verbindungen als saure nerische Salze des Doppeltkohlenwasserstoffs ansieht, man en genauen Begriff von ihrer Zusammensetzung erhält. lleicht aber müssen einige derselben später noch zu der enthümlichen Säure gestellt werden, welche Mitscherlich Benzin und wasserfreier Schwefelsäure darstellte.

Vorerst wäre es nöthig mehrerlei Salze vermittelst die Säuren darzustellen und sorgfältig zu analysiren. Vor- lich wichtig ist es, die Einwirkung des reinen Doppeltkoh- wasserstoffs auf die wasserhaltige oder wasserfreie Schwe- äure zu studiren und auszumitteln ob sich neue Säuren r eine von den schon beschriebenen bilden.

Im folgenden Artikel sehen wir, daß man das neutrale ılphat des Doppeltkohlenwasserstoffs noch nicht kennt; man f übrigens aber hoffen, es bald darzustellen und es würde an in dieser Beziehung äußerst interessant seyn, sorgfältig Natur der Oele zu untersuchen, die man erhält, wenn n die schwefelweinsauren Salze destillirt.

---

*) Nach den neuesten Untersuchungen von Liebig ist die Existenz der Aethionsäure sehr zweifelhaft, denn es hat sich ergeben, daß der nach Magnus dargestellte äthionsaure Baryt noch schwefelweinsauren und zuweilen auch schweflichtsauren Baryt und ein anderes neues Barytsalz enthält. Die Isäthionsäure wird nunmehr von Liebig als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einer durch Zersetzung des Aethers oder Alkohols entstandenen organischen Substanz betrachtet, daher der Name Aetherunterschwefelsäure. (S. Handwörterbuch d. Chemie v. Liebig u. Poggendorff I, 137).

A. u. E.

Schwefeläther *).

Synon. Aetherschwefelsaures Aetherol; weinschwefelsaures Weinöl; schwefelsaures Aetherin; süßes oder schweres Weinöl. **Lat.** Oleum vini dulce. **Franz.** Éther sulfatique; Sulfate double d'éther et d'hydrogène; Sulfate d'hydrogène carboné (Serullas); huile de vin pesante.

Hellot, Mem. de l'acad. des sc. 1739. 62. — Dabit, Ann de Ch. et Ph. XXXIV, 303. Hennell, Schweigg. J. IXL. 58. und Pogg. Ann. IX, 12. und XIV, 273. Serullas, Poggend. Ann. XV, 20 u. Schweigg. J. LV, 147. — Vogel, Journ. de Pharm. VI, 1. — Liebig, Pogg. Ann. XXII, 486.

5225. Es scheint, daß die Substanz, welche hier abgehandelt werden soll, schon Paracelsus kannte, der sie süßes Vitriolöl nannte. Später gab man ihr den Namen süßes Weinöl, welchen sie jetzt noch besitzt.

Unter den Chemikern, welche Untersuchungen über dieses Oel angestellt haben, verdient Hellot einer besondern Erwähnung, denn man verdankt ihm mehrere wichtige Beobachtungen, welche selbst in der letzten Zeit noch für neu galten. Hellot wußte sehr gut, daß, wenn man den Alkohol mit konzentrirter Schwefelsäure destillirt, sich eine ölige Substanz bildet, welche schwerer als Wasser ist, die aber, wenn sie in Berührung mit vielem Wasser kommt, nach einiger Zeit leichter als diese Flüssigkeit wird. Es scheint sogar, Hellot habe die Krystallisirbarkeit des leichtern Oels schon gekannt; denn er erhielt bei seinen Versuchen eine Art Kampher, die an das von Hennell und Serullas neuerlichst beschriebene ähnliche Produkt erinnert. Uebrigens hat seit Hellots Arbeit bis auf die neuste Zeit das Weinöl die Aufmerksamkeit der Chemiker gar nicht in Anspruch genommen und trotz einiger neuern und sehr sorgfältigen Untersuchungen kennt man diese Substanz bei Weitem noch nicht genau genug.

*) Hr. Dumas nennt den durch Schwefelsäure oder andere Säuren veränderten Alkohol schlechthin Aether, wenn er keine der zu seiner Bereitung angewandten Säuren enthält; Schwefeläther dagegen nennt er konsequent die aus Schwefelsäure und Alkohol erzeugte neutrale Verbindung, welche Schwefelsäure enthält, analog den übrigen säurehaltigen Aethern, wie z. B. Salpeteräther, Essigäther etc. A. u. E.

Um schweres Weinöl darzustellen, destillirt Serullas ein Gemenge von 1 Theil Alkohol und 2½ Theilen konzentrirter Schwefelsäure. Es bildet sich etwas Aether, dann eine gelbe ölige Flüssigkeit, stets begleitet von einem wäßrigen sauren Liquidum, welches bald schwerer, bald leichter als jener ist.

Man dekantirt diese ölige Flüssigkeit, wäscht sie mit kaltem Wasser, dekantirt aufs Neue und bringt sie unter den Rezipienten der Luftpumpe neben zwei Schalen, wovon die eine konzentrirte Schwefelsäure und die andere Aetzkalistücke enthält. Die schweflichte Säure, das Wasser und der Alkohol, ja selbst der Aether, wenn davon vorhanden ist, werden nach und nach absorbirt und nach ein oder zwei Tagen ist die Substanz rein, oder wenigstens so rein als man sie bis jetzt hat darstellen können.

Das Weinöl ist verschieden von Farbe. In dem Momente, wo es sich in der Vorlage vereinigt, ist es gelb; im luftleeren Raum nimmt es nach und nach verschiedene Nüançen von grün und blau an. Setzt man es nachher der Luft aus, so verliert es seine Farbe, erhält sie aber wieder an der Luft oder wenn es erhitzt wird.

Es besitzt einen aromatischen durchdringenden Geruch, erfrischenden, etwas bittern Geschmack; im Alkohol und Aether ist es löslich, aber nicht im Wasser. Sein spezif. Gewicht ist 1,133, und die Zusammensetzung desselben ist verschieden befunden worden, wie aus folgenden Analysen sich ergibt:

	Hennell.	Serullas.	Liebig.	Dumas.
Kohlenstoff	53,7	33,0	33,2	45,3
Wasserstoff	8,3	5,5	5,4	7,9
Schwefelsäure	37,0	55,0	55,6	—
Wasser	—	6,1	5,8	—
	99,0	99,6	100,0	

Ich bemerke hier, daß ich nicht gleiche Resultate erhielt, als ich dieses Produkt, welches ich von zwei aufeinanderfolgenden Bereitungen erhalten hatte, analysirte, woraus sich ergibt, daß man es hier mit einem Gemenge zu thun hat.

Es ist allerdings anzunehmen, daß dieses Oel den eigentlichen Schwefeläther (Éther sulfatique) *) SO^3, $C^8 H^8$, $H^2 O$ enthält, der aber noch mit einem Kohlenwasserstoff gemengt ist, welcher sich in Auflösung befindet und zwar in verschiedenem Verhältniß. Dieser Ansicht huldigen wir wenigstens gegenwärtig. Der wahre Schwefeläther würde dann enthalten

1 At. Schwefelsäure . .	501,16	51,6
8 At. Kohlenstoff . .	306,08	31,5
10 At. Wasserstoff . .	62,50	6,8
1 At. Sauerstoff . .	100,00	10,1
	969,74	100,0

Serullas scheint dem durch Rechnung gefundenen Resultat am nächsten gekommen zu seyn, allein nur durch Zufall, denn, wenn man seine Methode auch noch so gewissenhaft befolgt, so erhält man doch immer nur verschiedene Produkte.

Das schwere Weinöl bietet demnach gemischte Eigenschaften dar, welche theils von der Gegenwart des Kohlenwasserstoffs, theils von dem darin enthaltenen eigentlichen Schwefeläther herrühren.

Läßt man dieses Produkt unter Wasser weilen oder kocht man es mit dieser Flüssigkeit, so verwandelt es sich nach und nach in Schwefelweinsäure und wahrscheinlich in Alkohol, indem sich gleichzeitig mehr oder weniger von dem öligen Kohlenwasserstoff abscheidet, der leichter als Wasser ist. Wird aber mit dem Kochen lange fortgefahren, so bildet sich nur Schwefelsäure, Alkohol und leichtes Oel, indem alle Schwefelweinsäure zerstört wird.

Erhitzt man das schwere Weinöl mit aufgelösten Alkalien, so verwandelt es sich in ein schwefelweinsaures Salz, wahrscheinlich in Alkohol und das freigewordene leichte Weinöl scheidet sich ab.

---

*) Im Französischen wählte Hr. Dumas den Namen Éther sulphatique statt E. sulphurique, um jede Verwechslung mit dem Letztern oder bisher sogenannten Schwefeläther zu vermeiden, der nun bloß Aether (Éther) zu nennen ist. A. u. E.

Das Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das schwere Weinöl, wird es damit erhitzt, so bildet sich Schwefelkalium und schwefelsaures Kali.

Könnte man den Schwefeläther rein darstellen, so würde er, wenn man Wasser und Kali darauf einwirken läßt, Alkohol und Schwefelweinsäure oder schwefelweinsaures Kali geben, ohne Oel, wie dieß bei dem neutralen schwefelsauren Methylen der Fall ist.

Serullas betrachtet das durch Destillation der schwefelweinsauren Salze erhaltene Oel als identisch mit dem schweren Weinöl, welches hier beschrieben worden ist; es ist aber begreiflich, daß diese Ansicht keine Bedeutung mehr hat, seitdem man weiß, daß dieser letztere Körper selbst so sehr varîirt.

Leichtes Weinöl. (Huile de vin légère).

3226. Wir haben bereits oben gesehen, daß das schwere Weinöl, wenn es mit Wasser oder aufgelösten Alkalien in Kontakt kommt, ein leichtes Oel liefert, das wahrscheinlich im gemengten Zustande schon in dem Produkte existirt. Wie dem aber auch sey, die Entstehung dieses leichten Weinöls bietet immerhin ein ganz besonderes Interesse dar.

Es ist gelb wie Olivenöl, und besitzt ungefähr auch dessen Konsistenz. Erhitzt oder zwischen den Fingern gerieben, zeigt es einen eigenthümlichen Geruch. Sein spezif. Gewicht ist 0,917 oder 0,920. Nach Serullas siedet es bei 280°, aber ich vermuthe, daß sein Siedepunkt veränderlich ist. Bei 35° unter Null erstarrt es. Im wasserfreien Zustand leitet es die Elektrizität nicht. Das Papier bekommt von demselben ähnliche Flecken, wie von fetten Oelen.

Nach Hennell und Serullas enthält es gleichviel Atome Kohlenstoff und Wasserstoff, wie der Doppeltkohlenwasserstoff.

Hat man das schwere Weinöl mit Wasser behandelt, um den darin enthaltenen Schwefeläther abzuscheiden, der dann ganz in Schwefelweinsäure verwandelt wird, so kann man, dadurch daß man das leichte Weinöl und das saure Wasser sich selbst überläßt, ein neues Produkt erzeugen.

Man bringt die Flüssigkeit in eine Abdampfschaale und stellt diese an einen kühlen Ort. Im Winter sieht man bis zum nächstfolgenden Tag zahlreiche prismatische Krystalle mitten im Oel anschießen, welche sich nach allen Richtungen kreuzen. Nach einigen Tagen kann man sie aus der Flüssigkeit nehmen und auf Fließpapier trocknen.

Dieser neue Körper ist stark glänzend, und krystallisirt in langen durchsichtigen Prismen; er ist geschmacklos, zerreiblich und knirscht zwischen den Zähnen. Erhitzt verbreitet er einen besondern aromatischen Geruch, ähnlich dem des süßen Weinöls. Bei 110° schmilzt er und bei 260° verflüchtigt er sich. Im Alkohol und Aether löst er sich auf, das Wasser aber wirkt nicht darauf ein. Sein spezif. Gewicht ist 0,980.

Hennell u. Serullas haben dieses sonderbare Produkt analysirt und beide fanden, besonders aber der Letzte, daß er isomerisch mit dem leichten Weinöl und folglich mit dem Doppeltkohlenwasserstoff, mit dem Methylen, dem vierfach Kohlenwasserstoff, mit dem Paraffin und dem festen Rosenöl ist, denn in allen diesen verschiedenen Körpern sind Kohlenstoff und Wasserstoff zu gleichen Atomen mit einander vereinigt.

Welche Beziehung findet also zwischen dem eigentlichen Schwefeläther und diesen beiden sowohl liquiden als festen Kohlenwasserstoffen statt? Noch hat uns das Experiment bis jetzt keine genügende Aufschlüsse darüber ertheilt.

Phosphorweinsäure. (Acide phosphovinique).

Synon. Weinphosphorsäure. Acide phosphovineux.

Lassaigne, Schweigger Journ. XXIX, 201. — Pelouze, Ann. de Ch. et Ph. LII, 37. Liebig, Ann. der Pharmazie VI, 149 und Pogg. Ann. XXVIII, 624.

5227. Da die frühern Versuche von Boullay dem Vater bewiesen hatten, daß es möglich ist, den Alkohol mittelst der Phosphorsäure in Aether zu verwandeln, so wollte man natürlich auch untersuchen, ob phosphorweinsaure Salze existirten. Die ersten Versuche dieser Art verdanken wir Lassaigne. Später stellte Pelouze sehr umfassende und ent-

scheidende Untersuchungen über diese Klasse von Salzen an, deren wahre Konstitution er erst feststellte.

Man bereitet die Phosphorweinsäure auf ganz ähnliche Weise, wie Schwefelweinsäure. Nachdem man den phosphorweinsauren Baryt im Wasser aufgelöst hat, gießt man nach und nach verdünnte Schwefelsäure zu, bis endlich kein Niederschlag mehr erfolgt. Man filtrirt und dampft hierauf die Flüssigkeit ab, anfangs über freiem Feuer, und zuletzt im luftleeren Raum mittelst Schwefelsäure. Hat die Flüssigkeit Oelconsistenz erlangt, so läßt sie sich nicht weiter konzentriren, zersetzt sich aber demungeachtet im luftleeren Raum bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wie dieß bei der Schwefelweinsäure der Fall ist.

Man kann diese Säure auch durch Zersetzung des phosphorweinsauren Blei's mittelst Schwefelwasserstoff darstellen.

Diese Säure schmeckt sehr scharf und sauer, ist geruch- und farblos von ölartiger Konsistenz und röthet das Lakmus sehr stark. Sie löst sich in allen Verhältnissen im Wasser Alkohol und Aether auf; sie bleibt bei anhaltendem Kochen vollkommen unverändert, wenn sie in dem Mehrfachen ihres Volums Wasser aufgelöst ist. Dagegen zersetzt sie sich bei der nämlichen Temperatur, wenn sie ganz konzentrirt angewendet wird, und gibt anfänglich ein Gemenge von Aether und Alkohol, dann Kohlenwasserstoff, Spuren von süßem Weinöl, und einen Rückstand von Phosphorsäure mit Kohle gemengt.

Noch hat man nicht so viel von dieser Säure im festen Zustand darstellen können, um sie zu analysiren. In der sehr konzentrirten Säure bilden sich jedoch immer Krystalle, allein diese vermehren sich in einer Kälte von 22° nicht weiter.

Die Phosphorweinsäure macht das Eiweiß gerinnen. Bis jetzt hat man nicht den geringsten Unterschied zwischen der aus Phosphorsäure oder Paraphosphorsäure bereitete Phosphorweinsäure und phosphorweinsauren Salzen gefunden.

Bringt man die mit Wasser verdünnte Phosphorweinsäure bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink oder Eisen in Berührung, so entbindet sich viel Wasserstoffgas und man er-

hält phosphorweinsaures Eisenoxydul oder Zinkoxyd. Sie entbindet aus allen kohlensauren Salzen die Kohlensäure und bildet mit den Oxyden derselben Salze, von denen die meisten löslich sind.

Die Schwefelsäure und das Barytwasser trüben die wäßrige Auflösung derselben nicht.

Diese Säure ist gerade wie die Schwefelweinsäure als ein saures Salz zu betrachten, das aus $C^8 H^8 P^2 O^5$ besteht und eine noch nicht bestimmte Menge Wasser enthält.

Phosphorweinsaure Salze oder Phosphovinate (Phosphovinates.) Die bis jetzt untersuchten phosphorweinsauren Salze sind sesquibasische Salze. Sie sind ihrem Verhalten nach den schwefelweinsauren Salzen sehr ähnlich. Die phosphorweinsauren Alkalien und Erden sind im Wasser fast alle löslich, die meisten übrigen verhalten sich fast ebenso. Durch Phosphorweinsauren Baryt werden daher das Chlormagnesium, das Eisenchlorür und Chlorid, die Chloride des Nickels, Platins und Goldes aus ihren wäßrigen Solutionen nicht gefällt. Dagegen giebt dieses Salz schwächere oder stärkere Niederschläge mit den Zinnoxydulsalzen, mit den Quecksilber-, Silber-, Blei- und Kalksalzen.

Alle durch doppelte Wahlverwandtschaft also bereitete Phosphovinate lösen sich in verdünnten Säuren auf.

Die auflöslichen Salze, wie z. B. das Kali-, Natron-, Ammoniak- und Magnesia-Salz erhält man äußerst leicht, indem man die Sulphate dieser Basen durch phosphorweinsauren Baryt zersetzt.

3228. Phosphorweinsaurer Baryt. Um dieses Salz darzustellen, das wieder zur Bereitung aller übrigen Phosphovinate dient, macht man ein Gemenge von 100 Grm. Alkohol zu 95 Centesimalgraden und 100 Grm. Phosphorsäure von dicker Syrupkonsistenz; dieses Gemenge erhitzt man und erhält die Temperatur desselben auf 60—80°. Nach 24 Stunden verdünnt man es mit dem 7 bis 8fachen Volum Wassers und neutralisirt nun mit feinpulverisirten kohlensauren Baryt. Hierauf kocht man die Flüssigkeit, um den Alkoholüberschuß zu verflüchtigen, läßt sie dann bis zu 70° abkühlen und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein sehr schö-



nes weißes Salz, aus der Solution, das sich gewöhnlich in sechsseitigen Tafeln absetzt. Dieß ist phosphorweinsaurer Baryt, der sich nicht allein zur Bereitung aller übrigen Phosphovinate, sondern auch zur Darstellung der Phosphorweinsäure selbst eignet.

Das Barytphosphovinat ist weiß, geruchlos und schmeckt unangenehm salzig und bitter, wie alle löslichen Barytsalze. An der Luft effloreszirt es, aber äußerst langsam. Im Alkohol und Aether ist es unlöslich, weshalb es durch beide aus seiner wäßrigen Solution gefällt wird.

Bemerkenswerth ist die Auflöslichkeit dieser Säure im Wasser, da sie nicht mit der Temperatur wächst und ein Maximum bei 40° und ein anderes bei 55° hat. Oberhalb und unterhalb dieser Punkte läßt die gesättigte Auflösung Salz fallen. 100 Theile Wasser lösen davon auf bei

0°	3,40 Theile.
5°	3,30
20°	6,72
40	9,36
50	7,96
55	8,89
60	8,08
80	4,49
100	2,80

Pelouze, aus dessen Abhandlung wir diese Löslichkeitstafel entnommen, versuchte die Auflöslichkeit dieses Salzes durch eine Curve auszudrücken; die beiden Maxima, die darin vorkommen, scheinen ein Irrthum zu seyn, der ihm entging, als er die Löslichkeit für die zwischen 40 und 55° liegenden Punkte bestimmte.

Wird dieses Phosphovinat erhitzt, so verliert es einen Theil seines Krystallwassers, nämlich 30 Prozente von seinem Gewichte und erhält dann ein glänzendes Ansehen, wie Perlen. Es zersetzt sich erst in einer nahe an dunkle Rothglut grenzende Temperatur und giebt dann Wasser, Kohlenwasserstoffgas, schwache Spuren von Alkohol und Aether, und einen Rückstand, der aus neutralem phosphorsäurem Baryt

und fein zertheilter Kohle besteht. Es bildet sich weder süßes Weinöl noch Phosphorwasserstoff.

Der phosphorweinsaure Baryt krystallisirt in verschiedenen Formen, welche alle von einer sehr kurzen Säule mit rhomboidaler Basis abzuleiten sind.

Wird Salpetersäure auf phosphorweinsauren Baryt gegossen, so wird dieser opalartig.

Es wird dann Phosphorweinsäure frei und salpetersaurer Baryt bildet sich, welcher leicht mittelst Alkohol, in welchem er unlöslich ist, davon abgeschieden werden kann.

Der phosphorweinsaure Baryt giebt, wenn er getrocknet und mit kohlensaurem Kali erhitzt wird, keinen Alkohol wie das Kalisulphovinat. Das Gemenge wird nicht zerstört und beginnt erst nahe beim Dunkelrothglühen schwarz zu werden, ohne daß die Anwesenheit des kohlensauren Kalis, Antheil bei der Erscheinung hätte.

Nach den von Pelouze und Liebig davon gelieferten Analysen, ist das Barytphosphovinat zusammengesetzt aus

1 At. neutralen phosphorsauren Baryt	2806.0	60.7
8 At. Kohlenstoff	306.0	6.6
10 At. Wasserstoff	62.6	1.3
1 At. Sauerstoff	100.0	2.2
12 At. Wasser	1350.0	29.2
	4624.6	100.0

Diese Formel zeigt unmittelbar die Wassermenge, welche das Salz beim Trocknen verliert, wenn es z. B. bis 200° erhitzt wird. Nach Liebig beträgt der Verlust 29,1 und nach Pelouze 30,5 Proz. Das ausgetrocknete Salz enthält also $P^2 O^5 + 2 \dot{Ba} O + H^8 C^8 + H^2 O$. Die zwei rückständigen Atome Wasser gehen erst in dem Momente fort, wenn das Salz sich zersetzt.

3229. Pelouze hat das Hauptverhalten der folgenden Phosphovinate beschrieben.

Das Kaliphosphovinat kystallisirt schwierig und nur sehr verworren. Es ist sehr zerfließlich und schmilzt in seinem Krystallwasser.

Das Kalksalz ist sehr wenig löslich und fällt in kleinen, sehr glänzenden glimmerähnlichen Blättchen nieder, wenn



man phosphorweinsaurer Baryt in eine Auflösung von salpetersauren oder salzsauren Kalk gießt.

Es löst sich leicht in Wasser auf, das durch Essig oder Phosphorweinsäure angesäuert ist.

Der phosphorweinsaure Strontian krystallisirt schwierig. Er ist minder löslich im kochenden als im lauwarmen Wasser. Sein Krystallwassergehalt ist bis jetzt noch nicht bestimmt worden. Der Alkohol fällt ihn aus seiner wäßrigen Auflösung.

Das phosphorweinsaure Silber gleicht in seinem äußern Ansehen und seiner Löslichkeit nach dem Kalksalze sehr, und wird leicht durch doppelte Wahlverwandtschaft aus Silbernitrat und Baryt-Phosphovinat gewonnen. Es enthält Krystallisationswasser.

Das Bleisalz ist unter allen das unlöslichste und fällt ohne Krystallwasser nieder, enthält aber die zwei Atome Wasser, welche der getrocknete phosphorweinsaure Baryt zurückhält.

Alle diese Salze müssen aufs Neue untersucht werden.

Salpeteräther.

Syn. Untersalpetriger Aether. Salpeternaphtha. Lat. Naphtha nitri, Aether nitricus. Franz. Éther nitrique, Éther hyponitreux.

Navier u. Geoffroy, Mem. de l'acad. de Paris. 1742. 515. — Bogues, Journ. de Phys. I, 478. — Sebastiani, de nitro et modo, cum ejus acido ol. naphthae parandi. 1746. 35. — Henkel, de naphtha nitri per ignem elaboranda. Erf. 1761, 4. — Dehne, Crell, chem. J. I, 44. — Black, ebendas. I, 50. — Tielebein, Crell Ann. 1784. 2. 221 u. 312; 1786. 1. 37 u. 150. — Ballen, ebendas. 1787, 1, 532. — Woulfe, Journ. de Ph. 1784. — Pelletier, ebendas. XXVI, 457. Deyeux, Ann. de Ch. XXII, 144. Proust, ebendas. XLII, 232. — Brugnatelli, Gehlen n. allg. J. f. Ch. u. Ph. I, 579. — Thenard, Mem. d'arcueil I, 75 u. 359 u. Gehlen J. f. Ch. u. Ph. IV, 18. — Bouillon-Lagrange, Trommsdorff, n. J. der Pharm. V, 1, 356. — Duflos, ebendas. VI, 2, 136. u. Brandes Archiv XXXVI, 279. — Dumas u. Boullay, Pogg. Ann. XII, 430. Van Dyk, Buchner Rep. XXIX, 236. — Winkler, ebendas. XXXI, 463 u. XXIX, 284.

zerfallen sie gänzlich in Aldehyd, in ein brennbares Gas und in Wasser; dabei bemerkt man einen kaum wägbaren Absatz von Kohle.

Leitet man diese Zersetzungsprodukte durch ein passendes Gefäß, was halb mit Aether angefüllt und wohl abgekühlt ist, so bleibt der Aldehyd im Aether aufgelöst. Wenn man nun von Zeit zu Zeit, ohne den Gang der Operation zu unterbrechen, den vorgeschlagenen Aether mit Ammoniakgas sättigt, das man, um es von allem Wasser zu befreien, durch eine mit gebranntem Kalk und geschmolzenem Kalihydrat angefüllte Röhre vorher leitet, so sieht man bald die Wände und den Boden des Gefäßes mit durchsichtigen und glänzenden Krystallen von Aldehydammoniak sich bedecken. Diese Krystalle hat man ganz rein, wenn man sie durch Pressen zwischen Papier von etwas anhängendem Wasser befreit und an der Luft trocknen läßt.

Am leichtesten und in beliebiger Menge kann man jedoch das Aldehydammoniak durch Destillation des verdünnten Alkohols mit Schwefelsäure und Manganüberoxyd oder schwefelsaurer Chromsäure darstellen. Man mischt 4 Th. Weingeist von 80 Proz., 6 Th. Manganhyperoxyd, 6 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser und destillirt das Gemisch. Bei gelinder Erwärmung geht unter schwachem Schäumen Aldehyd nebst Weingeist und einigen andern Produkten über; zugleich entwickelt sich auch etwas Kohlensäure. Da der Aldehyd äußerst flüchtig ist, so muß man das Destillat sehr sorgfältig abkühlen, wenn man nicht großen Verlust erleiden will. Die Destillation wird unterbrochen, sobald das Uebergehende anfängt sauer zu reagiren; dieß findet statt, wenn ungefähr 6 Theile übergegangen sind.

Das Destillat bringt man mit seinem gleichen Gewichte Chlorcalcium in eine Retorte und destillirt im Wasserbade 3 Th. davon ab. Die übergegangene Flüssigkeit wird über ihr gleiches Gewicht Chlorcalcium zum zweitenmal rektifizirt, so daß man zuletzt $1\frac{1}{2}$ Theile vom Wasser gänzlich, und vom Weingeist und einigen Aetherarten zum Theil befreiten Aldehyd erhalten hat.

Das Produkt dieser Operation wird nun mit Ammoniak gesättigt, was am leichtesten geht, wenn man es zuvor mit seinem doppelten Volum Aether mischt und dann in das Gemisch Ammoniakgas hinein leitet. Da der Aldehyd das Ammoniak sehr schnell absorbirt, so muß man eine Sicherheitsflasche anbringen, damit der Aldehyd nicht in den Ammoniakapparat zurücksteigen kann; auch muß man das Gefäß, in welchem die Mischung vor sich geht, mit kaltem Wasser umgeben, weil bei der Absorption des Gases starke Erwärmung statt findet.

arbietet, indem ich es hier nur als historische Merkwürdig-
it aufführe.

Doktor Black schlug vor, in eine Glasflasche eine an-
emessene Menge rauchender Salpetersäure zu gießen, dann
arauf eine Schicht Wasser und auf diese wieder Alkohol zu
eben, wobei man vorzüglich darauf zu achten hat, daß die
rei Schichten gesondert bleiben. Die Flasche wird übrigens
ffen gehalten, damit das sich bildende Gas entweichen kann.
)ie Reaction findet allmählig statt und nach 10 bis 12 Stun-
en ist sie gänzlich beendigt und der gebildete Aether befin-
et sich oben in dem Gefäße.

Woulfe bereitet ein Gemenge von 8 Unzen Alkohol
nd 6 Unzen Salpetersäure, und bringt dieses Gemenge in
inen Kolben mit sehr hohem Hals, mit welchem er einen nach
)m benannten Apparat in Verbindung bringt. Der Aether
rzeugt sich auf diese Weise auch ohne Mitwirkung der Wärme.

Derselbe Chemiker gab auch folgende Bereitungsart an:
ian bringt in eine Retorte vier Pfunde Salpeter, dann
ießt man nach und nach ein Gemenge von 4 Pfd. Schwe-
elsäure und 3½ Pfd. Alkohol, welches man zuvor bereitet ha-
en muß, damit es nicht warm mit dem Salpeter zusam-
ienkomme. Die Retorte wird dann mit einem Apparat
erbunden, der dem bei Bereitung des Aethers gewöhnlich
ngewandten ganz ähnlich ist.

Sobald man das Gemenge auf das salpetersaure Kali
ießt, entbindet sich viel Gas, der Aether destillirt über, und
ie Operation geht vor sich, ohne daß man die Retorte zu
rwärmen braucht. Man darf nur kleine Mengen des Ge-
iisches eingießen, weil sonst gefährliche Unfälle statt finden
önnen.

Laplanche destillirt ein Gemenge von Salpeter und
Schwefelsäure und läßt die Salpetersäure in eine Flasche, in
er Alkohol enthalten ist, hineintreten; hierauf destillirt er
iesen Alkohol wiederum, um den erzeugten Salpeteräther
avon abzuscheiden.

Folgendes von Chaptal angegebene und von Proust ver-
esserte Verfahren wurde lange Zeit angewendet. Man
iimmt eine große Retorte, an welche man einen Glasballon

...e Retorte bringt und rektifizirt. Der Aldehyd muß mi...
...m vorsichtig zusammengebracht und wohl abgekühlt werden, we...
..., die dabei freiwerdende Wärme der Aldehyd leicht ins Koche...
und dann sich zum Theil verflüchtigen kann. Durch wiederhol...
...ung des Uebergegangenen über Chlorcalcium im Wasserbad e...
völlig reinen Aldehyd, der bereits vollständig übergegange...
die Temperatur des Wassers im Wasserbade auf 30° ge...

Stellt man allgemeine Betrachtungen über die Entstehung d...
...yds und der Essigsäure an, so bieten sich folgende interessante Be...
...ngen dar.

...ldehyd entsteht aus dem Alkohol durch Verlust von 4 At...
...erstoff.

Betrachtet man den Alkohol als das Hydrat des Aethers, so las...
sen sich nach Liebig folgende Verbindungen entwickeln.

$C^4 H^6$ — unbekannter Kohlenwasserstoff

$C^4 H^6 O + H^2O$ — Aldehyd ($C^4H^8O^2$)

$C^4 H^6 O^2 + H^2 O$ — Aldehydsäure ($C^4 H^8 O^3$)

$C^4 H^6 O^3 + H^2 O$ — Essigsäurehydrat ($C^4 H^8 O^4$)

Es fragt sich, ob bei der Essigbildung die Entstehung des Alde...
hyds der der Essigsäure vorangeht? Obschon der Aldehyd sehr flüchtig
ist und diese Eigenschaft der erwähnten Ansicht zu widersprechen scheint,
so kann man sich doch den Prozeß nicht leicht anders denken. Eine
Mischung von 1 Aldehyd mit 3 Wasser siedet erst bei 37°, und schon bei
30 — 35° geht die Essigbildung bekanntlich am raschesten vor sich. Lie...
big glaubt, daß in manchen Fällen bloß Aldehyd und keine Essigsäure
gebildet wird, weil man bei der Anlage von neuen Essigfabriken sich
stets in Beziehung auf das zu erhaltende Produkt in Ungewißheit befindet.
Man hört nämlich sehr häufig von Essigfabrikanten die Klage, daß in
manchen Essigfässern, bei Beobachtung aller bekannten Bedingungen, der
Alkohol auf eine unbegreifliche Art verschwindet, ohne nur entfernt das
Aequivalent Essigsäure zu geben. (Poggendorff Annalen XXXVI, 275.)

A. u. E.

Verbindungen der Säuren mit Doppeltkohlenwasserstoff.

3205. Wenn wir, wie bisher schon geschehen, den Dop...
peltkohlenwasserstoff als Basis des Alkohols oder Aethers be...

Ist der Apparat also aufgestellt, so erhitzt man die Re-
te durch einige glühende Kohlen, wodurch die Flüssigkeit
d zum Kochen gebracht wird. Man zieht hierauf das
ıer zurück, und da die Reaction immer heftiger wird, so
ß man sie gewöhnlich dadurch zu mäßigen suchen, daß
n die Retorte von Zeit zu Zeit mit kaltem Wasser über-
ßt. Ohne diese Vorsicht ist der Prozeß so stürmisch, daß
Retorte gewöhnlich der Ausdehnung der sich bildenden
ıse nicht widerstehen kann und endlich zerplatzt.

Die Operation ist beendigt, wenn das Kochen von selbst
fhört; es bleibt dann in der Retorte ein Rückstand, der
oas mehr als das Drittel des angewandten Alkohols und
: Säure beträgt. Man nimmt den Apparat auseinander
d findet nun in der ersten Flasche eine gelbliche Flüssigkeit,
lche aus Alkohol, Wasser, salpetriger und Salpetersäure,
d Salpeteräther besteht; die zweite enthält den größten
eil des Aethers, welcher auf dem Salzwasser schwimmt und
vas Säure und Alkohol enthält.

Die dritte Flasche enthält nur eine sehr dünne Schicht
er ätherartigen Flüssigkeit. Man scheidet diese verschiede-
ı Schichten mit einem, in ein dünnes Röhrchen ausge-
;enen Trichter, vereinigt sie und destillirt das Ganze bei
inder Wärme, und sammelt das erste Produkt in einer
t Eis umgebenen Vorlage. Der überdestillirende Aether
rein, wenn er eine halbe Stunde lang mit Aetzkalkpulver
;erirt wird, der ihm etwas Säure entzieht, die er gewöhn-
) noch enthält.

Ein Gemenge von 500 Grm. Alkohol und 500 Grm.
ılpetersäure liefert ungefähr 100 Grm. reinen Aether.

Je weniger man von dem Gemenge nimmt, mit wel-
m man operirt, desto leichter ist die Operation und desto
hr erhält man verhältnißmäßig Aether; es ist dieß auch
s der Heftigkeit, mit welcher die Reaction statt findet,
ht erklärlich. Wenn man in einer Retorte von 3 Pinten
halt mit einem Gemenge von 200 Grm. Salpetersäure und
)Grm. Alkohol v. 40° operirt, so ist es nicht nöthig, die Retorte
rch kaltes Wasser zu erkälten, wenn man nur das Feuer
slöscht, sobald die Reaction beginnt. Die Operation geht

ganz ruhig und der Aether verdichtet sich vollständig in der ersten Flasche, welche Salzwasser enthält und erkältet wurde. Man hat dann die übrigen Flaschen nicht nöthig, wodurch die Arbeit bequemer wird, weil der Apparat einfacher und der Druck viel geringer ist. Das oben angegebene Quantum liefert ungefähr 45 bis 50 Grammen gereinigten Salpeteräther.

Ich bemerke hierbei nur noch, daß man bei dieser Operation deshalb Salzwasser anwendet, weil es nicht gefriert, wie das gewöhnliche Wasser, umgeben von der kaltmachenden Mischung, thun würde.

Außer dem Salpeteräther bildet sich bei dieser Reaction noch Wasser, Stickstoff, Stickstoffoxydul, Stickstoffoxyd, salpetrige Säure, Kohlensäure, Essigsäure und auch etwas Essigäther, den man nur vom Salpeteräther dadurch scheiden kann, daß man den Unterschied der Flüchtigkeit beider Flüssigkeiten benützt.

Unter den verschiedenen Produkten, welche in der Retorte bleiben, findet sich eines, das unter dem Namen Hierne's Krystalle bekannt ist und das von mehreren Chemikern für Oxalsäure erkannt wurde. Thénard fand diese Substanz in dem untersuchten Rückstand, als er die Destillation so weit trieb, daß der Rückstand fast trocken war. Es scheint demnach, daß dieses nur ein zufälliges Produkt ist und erst unter Umständen sich bildet, welche erst eintreten, nachdem die Hauptreaction vorüber ist.

Derselbe Rückstand enthält auch eine sehr leicht verkohlbare Masse, die bis jetzt noch nicht näher untersucht worden ist.

Der auf besagte Weise erhaltene Salpeteräther enthält immer, wenn er nicht rectifizirt worden ist, je nach der angewandten Bereitungsart mehr oder weniger salpetrige Säure. Man schafft diese Säure weg, wenn man ihn einige Zeit mit Aetzkalk oder Aetzbaryt-Pulver zusammen läßt und nachher destillirt.

Deyeux sah, nachdem er den rohen Salpeteräther mit Schwefelsäure und kohlensaurem Ammoniak behandelt und destillirt hatte, Oeltropfen erscheinen, deren Natur noch

ht näher untersucht worden. Dasselbe Oel zeigte sich auch, ; er durch eine Säure das Kali sättigte, mit welchem der)e Aether eine Zeitlang in Berührung gewesen war.

Ist der nach den verschiedenen oben beschriebenen An- ben bereitete Salpeteräther wohl identisch? Diese Frage :dient sehr genau untersucht zu werden.

3232. Der reine Salpeteräther ist eine blaßgelbe Flüs- keit von starkem Geruche, welche in sehr verdünntem Zu- nde an die Reinette oder den Borstorferapfel erinnert. :in spezif. Gewicht ist 0,886 bei 4° C. Er ist sehr flüchtig, ın schon bei 21° und 0,76 Meter Barometerstand kocht er. geht dieser Körper sonach schon bei gewöhnlicher Tempe- ur im Sommer in Gasform über; auf die Hand gegossen, ht er sogleich und verschwindet alsbald unter Kälteerzeu- ng. Schon durch die bloße Handwärme kann man ihn s einer Retorte destilliren. Er entzündet sich sehr leicht b brennt mit gelber Flamme, ohne einen Rückstand zu hin- lassen. Auf Lakmuspapier reagirt er nicht.

In einer verschlossenen Flasche wird er nach einigen gen sauer. Das Wasser beschleunigt merkwürdigerweise se Zersetzung.

Vom Wasser wird er in geringer Menge aufgelöst und ses riecht dann stark nach Reinettenäpfeln; zugleich wird anderer Antheil Aether zersetzt und liefert Salpetersäure, im Wasser aufgelöst bleibt und Stickstoffoxydgas, das tgeht. Bringt man Salpeteräther mit Kalisolution zu- ımen, so erhält man in kurzer Zeit untersalpetrigsaures li und regenerirten Alkohol. Thénard fand unter den)ohl durch Wasser als Aetzkali erzeugten Produkten der rsetzung stets auch eine namhafte Menge Essigsäure. Noch iß man aber nicht, ob diese Säure als zufälliges Produkt betrachten ist, das von etwas Essigäther herrührt, der im ılpeteräther aufgelöst vorhanden ist, oder ob derselbe viel- ht bei der Zersetzung des Letztern erst entstanden ist. Es :int außerdem, daß der durch Thénard angewandte ther nicht durch Destillation gereinigt wurde, obschon dieß } einzige Mittel ist, um ihn von dem damit vorkommenden 'igäther zu trennen.

Das Ammoniak wirkt nicht darauf ein.

Der Salpeteräther ist zusammengesetzt aus:

4 At. Kohlenstoff	306,1 oder	32,38
10 At. Wasserstoff	62,5	6,60
2 At. Stickstoff	177,0	18,72
4 At. Sauerstoff	400,0	42,30
1 At. Salpeteräther	945,6	100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	356,1	37,66
1 At. Untersalpetrige Säure	477,0	50,44
1 At. Wasser	112,5	11,90
1 At. Salpeteräther	945,6	100,00

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde gleich 2,627 gefunden, während man durch Berechnung die Zahl 2,606 erhält.

Oxaläther.

Syn. Kleeäther. Sauerkleeäther oder Naphtha. Aethersauerkleesäure. Lat. Aether oxalicus. Franz. Ether oxalique.

Bergmann, dessen opusc. I, 256. — Thénard, Mém. d'Arcueil, II, 11. Bauhof, Schweigg. Journal XIX, 308. — Dumas u. Boullay, Poggend. Ann. XII, 430. Serullas, Pogg. Ann. XII, 434. — J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 225 u. Ann. der Pharm. X, 288. Liebig, Ann. d. Pharm. IX, 12. Mitscherlich, Pogg. Ann. XXXII, 664.

3233. Der Oxaläther wurde schon von Bergman entdeckt, der ihn erhielt als er die Eigenschaften der Sauerkleesäure studirte und ein gewisses Quantum dieser Säure mit Alkohol destillirte. Er beobachtete in der Vorlage, nachdem die Destillation eine Zeitlang gedauert hatte, eine Flüssigkeit, die an der Retorte streifenartig sich kondensirte und aus welcher er durch Wasser ein schweres Oel präzipitirte, welches er beschrieb und das sich, seinem Verhalten nach, wesentlich vom gewöhnlichen Aether unterschied.

Später setzte Thénard die Existenz des Oxaläthers ganz außer Zweifel und stellte ihn dar, indem er ein Gemenge von Oxalsäure, Alkohol und Schwefelsäure destillirte, und zwar bei so niedriger Temperatur, daß der Aether in der Retorte blieb.

Die Zusammensetzung und die Haupteigenschaften dieses Körpers wurden von Boullay und mir in unserer Abhandlung über die Aetherarten näher bestimmt.

Man kann den Oxaläther auf verschiedene Weise bereiten. Da die Sauerkleesäure eine starke Säure ist, so besitzt sie nebst einigen andern Pflanzensäuren die Eigenschaft, einen Aether zu bilden, wenn sie mit Alkohol allein destillirt wird; allein das also erhaltene Aetherquantum ist nur sehr unbedeutend. Dagegen liefert das folgende Verfahren diesen Körper in reichlicher Menge.

Man destillirt 1 Theil Alkohol, 1 Th. Oxalsäure oder auch Sauerkleesalz mit 2 Th. Schwefelsäure. Anfangs geht Alkohol über, dann Schwefeläther, und endlich eine ölige Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden der Vorlage ansammelt. Man kann die Destillation so weit treiben, daß die Retorte keinen Alkohol mehr enthält. Die letzten Produkte enthalten mehr Sauerkleeäther, und dieser stellt sich als ölige Flüssigkeit dar. Man muß ihn von dem darauf schwimmenden Alkohol scheiden und dann in ein mit Wasser gefülltes Glas gießen. Zuweilen schwimmt er auf dieser Flüssigkeit; allein in dem Maaße, als der damit gemengte Schwefeläther verdampft, fällt er in großen Tropfen auf den Boden des Gefäßes nieder. Giebt man nun entweder den Alkohol der Vorlage oder ein neues Quantum desselben in die Retorte, so erhält man beinahe ebensoviel Oxaläther als das erste Mal. Eine dritte Destillation würde noch etwas liefern, allein viel weniger. Nach Beendigung dieser Operation muß man die weingeistigen Produkte mit Wasser behandeln, wodurch Oxaläther abgeschieden wird, den man zu dem vorher gewonnenen giebt.

Der also bereitete Aether ist sehr sauer. Er enthält auch noch Wasser, Alkohol und Schwefeläther. Um ihn zu reinigen, läßt man ihn mit pulverisirter Bleiglätte so lange kochen, bis sein Siedepunkt auf 184° gestiegen ist, auf welchem Punkte er feststehen bleibt. Nimmt man diese Operation in einem Kolben mit kurzem Hals vor, so verflüchtigt sich das Wasser, der Schwefeläther und der Alkohol, die freie Säure aber bildet oxalsaures Blei, das sich gleich dem

Glätteüberschuß leicht durch Dekantiren absondern läßt. Man gießt nun den Aether, der das Lackmuspapier nicht mehr röthen darf, in eine ganz trockne Retorte und destillirt ihn.

Der so bereitete Aether ist ein ölartiges Liquidum von 1,0929 spez. Gew. bei 7,5°; er kocht zwischen 183 und 184° C. bei 0,76 Meter Barometerstand und seine Spannkraft ist sehr gering. Er riecht aromatisch, zeigt aber zuweilen einige Aehnlichkeit mit Knoblauch oder Phosphor. Im Alkohol oder Aether löst er sich in allen Verhältnissen auf; selbst das Wasser löst etwas davon auf. Er besteht aus:

12 At. Kohlenstoff	459,35	oder	49,7
10 At. Wasserstoff	62,50		6,5
4 At. Sauerstoff	400,00		43,8
	921,85		100,0

Diese Zusammensetzung führt nach meiner Betrachtungsweise auf die rationelle Formel C^8H^8, C^4O^3, H^2O.

Die Dichtigkeit des Oxalätherdampfes wurde durch Versuche bestimmt zu 5,087, Die Rechnung aber giebt:

10 Vol. Wasserstoff	0,688
12 Vol. Kohlenstoff	5,064
4 Vol. Sauerstoff	4,410
	10,162

Dividirt man diese Zahl durch 2, so erhält man 5,081 was mit der durch Versuche gefundenen ganz übereinstimmt.

Die Art, wie die Elemente dieses Aethers sich verdichten, ist sehr merkwürdig. Der Dichtigkeit nach drückt jedes Aether-Molekul nur zwei Volume Dampf aus, während in den andern Aetherarten, welche der Doppelkohlenwasserstoff bildet, das Molekul vier Volume ausdrückt.

Der Oxaläther kann, wenn er trocken ist, beliebig lang unverändert aufbewahrt werden; ist Wasser zugegeben, so zersetzt er sich schnell in Oxalsäure und Alkohol.

Die Alkalihydrate zersetzen diesen Aether leicht und verwandeln sich in oxalsaure Salze. Die Basis des Aethers bildet wieder Alkohol, indem sie zwei Atome Wasser absorbirt, wie aus folgender Formel zu ersehen ist:

$$C^8 H^8, H^2 O, C^4 O^3 + KO, H^2 O = KO, C^4 O^3 + C^8 H^8, H^4 O^2$$

Hier drückt KO ein Atom Aetzkali aus. Eine konzentrirte Auflösung dieser Basis bewirkt sehr schnell diese Zersetzung, durch deren genaueres Studium viel Licht über die Aetherbildungstheorie verbreitet worden ist.

Das Ammoniak äußert auf den Oxaläther eine Wirkung, die ein hohes Interesse darbietet: diese Wirkung ist verschieden, je nachdem man entweder wasserfreien Oxaläther mit trocknem Ammoniakgas oder denselben Aether mit liquidem Ammoniak behandelt.

Oxamethan. (Oxaméthane).

Dumas u. Boullay, Ann. de Ch. et Ph. XXXVII, 21 u. Poggend. Ann. XII, 430. — J. Dumas, ebendas. LIV, 225 u. Ann. der Pharm. X, 292. — Liebig, Ann. der Pharm. IX, 13.

3234. Läßt man einen Strom mittelst Kali getrocknetes Ammoniakgas durch wasserfreien Oxaläther gehen, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark, wird teigig und erstarrt endlich ganz. Befindet sich der Aether in einer tubulirten Retorte, so sieht man an den Seiten desselben eine flüchtige Flüssigkeit herabrinnen, welche nichts anderes als Alkohol ist.

Um den Rückstand zu reinigen, löst man ihn in etwas kochendem Alkohol auf, filtrirt dann und läßt ihn durch Erkalten krystallisiren. Man erhält dann schöne blättrige Krystalle von seidenartigem Perlmutterglanz.

Liebig giebt ein etwas abweichendes Verfahren zur Bereitung dieser Substanz an. Er mengt Oxaläther mit einer Auflösung von Ammoniak in Alkohol. Der Aether löst sich auf, und man erhält dann, wenn die Flüssigkeit von selbst abdunstet, schöne blättrige Krystalle von diesem neuen Stoffe.

Boullay und ich, wir haben diesen Körper zuerst in unserer Abhandlung über die Aetherarten beschrieben und in der letzten Zeit habe ich denselben „Oxamethan" genannt.

Diese Substanz ist farblos, schmelzbar und flüchtig; sie löst sich im Alkohol auf und erhält sich darin unverändert. Auch von kaltem Wasser wird sie aufgelöst, aber in der Wärme zersetzt sie sich, indem ein saures oxalsaures Ammoniak gebildet wird. Das Ammoniak verändert dieselbe schnell unter Mitwirkung des Wassers in Oxamid.

Das Oxamethan enthält:

C^8	306,2	oder	41,4
H^7	43,7		5,9
Az	88,5		11,9
O^5	300,0		40,8
	738,4		100,0

Diese Zusammensetzung giebt vollkommnen Aufschluß über die Bildung dieser Substanz. Ich nehme an, daß man wirklich zusammenbringt:

1 At. Oxaläther $C^4 O^3$, $H^8 C^8$, $H^2 O$ und
½ At. Ammoniak $Az H^3$

so bilden diese beiden Körper durch ihre gegenseitige Reaction die neue Verbindung $C^4 O^3$, $H^4 C^4$, $Az H^3$, und entbinden wird sich $C^4 H^4$, $H^2 O$ oder Alkohol.

Das Ammoniak bildet also, indem es auf den Oxaläther reagirt, ein wasserfreies Salz, das alle im Oxaläther vorhandene Säure und die Hälfte des Doppeltkohlenwasserstoffs und Ammoniaks enthält, während die andere Hälfte des Doppeltkohlenwasserstoffs sich mit dem ganzen Wassergehalt des Aethers verbindet und Alkohol bildet.

Behandelt man den Oxaläther durch flüssiges Ammoniak, so wird in der Flüssigkeit ein weißer fein pulveriger leichter Niederschlag erzeugt. Diese Substanz, welche Bauhof zuerst beobachtete, ist vollkommen reines Oxamid, wie Liebig neuerdings bewiesen hat.

Man sieht, indem man die untenstehenden Formeln miteinander vergleicht, leicht ein, wie das Ammoniak unter diesen Umständen wirken kann.

$C^4 O^3$, $C^8 H^8$, $H^2 O$ Oxaläther
$+ Az^2 H^6$ Ammoniak
bilden $C^4 O^2$, $Az^2 H^4$ Oxamid
und $C^8 H^8$, $H^4 O^2$ Alkohol.

Also erzeugt ein Atom Ammoniak, indem es auf Oxaläther reagirt, ein Atom Alkohol und ein Atom Oxamid.

Oxalweinsäure. (Acide oxalovinique).

Mitscherlich, Pogg. Ann. XXXII, 664.

3255. Mitscherlich erhielt diese Säure neuerdings und untersuchte sie hinreichend genau, so daß ihre Natur näher bestimmt werden konnte. Meiner Ueberzeugung nach aber muß dieser Gegenstand aufs Neue wieder untersucht werden, denn besonders die Wirkung des Ammoniaks auf diese Körper ist durchaus noch nicht vollkommen aufgeklärt.

Man löst den Oxaläther in wasserfreiem Alkohol auf und fügt zur Auflösung Aetzkali, welches zuvor im absoluten Alkohol aufgelöst worden, und zwar genau so viel, als zur Sättigung der Hälfte im Aether erhaltenen Säure erforderlich ist. Es fällt nun bald ein schuppig krystallinisches, im absoluten Alkohol fast unlösliches Salz nieder, welches oxalweinsaures Kali ist. Im Wasser löst es sich leicht auf, aus dieser Auflösung krystallisirt es jedoch schwierig.

Ein Ueberschuß einer oxydirten Basis verwandelt dieses Salz in ein Oxalat und Alkohol, gerade wie der Oxaläther selbst dadurch in ein oxalsaures Salz und Alkohol verwandelt wird, wovon bereits oben die Rede war.

Das oxalweinsaure Kali verändert sich bei 100° nicht. Es enthält ein Atom neutrales Kalioxalat und ein Atom Oxaläther

$$KO, C^4 O^3 + H^8 C^8, C^4 O^3, H^2 O$$

und kein Krystallwasser, was sich von selbst aus den Umständen ergiebt, unter welchen es gebildet wird.

Man bereitet die Oxalweinsäure, indem man oxalweinsaures Kali in schwachem Weingeist auflöst; dadurch scheidet sich zuweilen etwas oxalsaures Kali ab, welches man auf einem Filter sammelt. Die gereinigte Flüssigkeit setzt nun, wenn man Schwefelsäure nach und nach zutröpfelt, Kalisulphat ab und das Bioxalat des Kohlenwasserstoffs oder die Oxalweinsäure wird frei.

Diese zersetzt die Carbonate des Baryts oder Kalks und bildet damit lösliche oxalweinsaure Salze, welche krystallisiren können, wenn sie bis zur Syrupkonsistenz abgeraucht werden. Aus dem oxalweinsauren Baryt kann sehr leicht die Oxalweinsäure dargestellt werden.

Mehrere Basen, wie z. B. das Kupferoxyd zersetzen diese Säure und bilden oxalsaure Salze damit. Derselbe

Fall findet statt, wenn man das oxalweinsaure Kali mit schwefelsaurem Kupfer, Mangan, Kobalt, Zink oder essigsaurem Blei digerirt; es bilden sich dann Oxalate dieser Basen. Auch wenn man das oxalweinsaure Kali mit Kalksalzen kochen läßt, findet eine Zersetzung statt und Kalkoxalat wird gebildet.

Konzentrirt man eine Auflösung von Oxalweinsäure entweder unter dem Rezipienten der Luftpumpe oder im Marienbad, so erhält man als Rückstand reine Oxalsäure und die Oxalweinsäure verschwindet gänzlich.

Löst man Oxaläther im Alkohol auf, und giebt nach und nach Ammoniak hinzu, bis sich etwas Oxamid bildet, das sich als weißes Pulver absondert, so liefert die also bereitete Flüssigkeit beim Abdampfen voluminöse Krystalle einer neuen Substanz, welche nicht wie das oxalweinsaure Kali durch essigsaures Blei zersetzt wird.

Nach Mitscherlich wird die Zusammensetzung dieser neuen Substanz durch die Formel $C^{12} H^{9} Az^{2} O^{2}$ ausgedrückt; allein es ist schwierig einzusehen, wie sich eine solche Verbindung hat bilden können.

Verhält es sich aber wirklich also damit, so würde dieser neue Körper doch nicht Oxamethan seyn, obschon er sich unter ganz ähnlichen Umständen wie dieser bildet. Es wäre sonach eine comparative Untersuchung beider Körper sehr wünschenswerth.

Ameisenäther. (Éther formique).

Buchholz, Crell n. Entd. VI, 55. Gehlen, Schweigg. J. IV, 18. Doebereiner, ebendas. XXXVIII, 362 u. Ann. der Pharm. III, 141.

3236. Der Ameisenäther wurde 1777 von Arvidson zuerst dargestellt; später haben Bucholz, Gehlen, und Doebereiner diesen Körper genauer untersucht und seine Eigenschaften beschrieben.

Der Ameisenäther kann auf verschiedene Weise bereitet werden. Bucholz digerirte mehrere Tage lang ein Gemenge von gleichen Theilen Ameisensäure und starkem Alkohol, destillirte die Hälfte der Flüssigkeit und wusch den erhaltenen Aether mit Wasser, um den Alkohol davon abzuscheiden.

Gehlen destillirte ein Gemenge vom wasserfreiem Al-
hol und konzentrirter Ameisensäure bis zur Trockne und
:cderholte die Destillation mit dem erhaltenen Produkt, bis
ß zur Hälfte übergegangen war; er schied nachher den
ther vom Alkohol mittelst einer verdünnten Kaliauflösung,
d schaffte das Wasser fort, indem er ihn mit Chlorcalcium
jerirte.

Doebereiner gab neuerdings folgendes Verfahren an
: Gelegenheit der Bereitung der Ameisensäure aus Zucker,
hwefelsäure und Manganüberoxyd (2993.)

Man sättigt die hierdurch erhaltene Ameisensäure mit
lensaurem Natron, dampft dann die Salzauflösung bis
: Trockne ab und destillirt sieben Theile des trocknen pul-
isirten Salzes mit zehn Theilen konzentrirter Schwefel-
ire und sechs Theilen absoluten Alkohols. Der sich bil-
de Ameisenäther muß mit etwas kalzinirter Magnesia ge-
üttelt werden, um ihn von der noch vorhandenen Säure
befreien; der Alkohol wird dagegen durch Schütteln mit
as Wasser weggeschafft und endlich scheidet man wie-
um das Wasser und die letzten Spuren vom Alkohol ab,
em man die Flüssigkeit mit Chlorcalcium in Berührung
igt.

Der Ameisenäther ist farblos und riecht stark nach
rsichkernen; anfangs schmeckt er fast so wie er riecht, zu-
ch aber auch etwas nach Ameisen. Nach Gehlen wiegt
bei 18° 0,915. Er kocht bei 56° C. unter einem Luftdruck
: 0,76 Meter. Ein Theil Ameisenäther löst sich in 9 Th.
isser bei 18° auf; diese Auflösung wird sauer und enthält
ohol und Ameisensäure. Das Kali beschleunigt diese Zer-
ing. Der Ameisenäther ist zusammengesetzt aus

12 At. Kohlenstoff	459,10	49,15
12 At. Wasserstoff	75,00	8,03
4 At. Sauerstoff	400,00	42,82
	934,10	100,00

Diese Formel zerfällt in die folgende:

$$C^4 H^2 O^3, C^8 H^8, H^2 O.$$

Es wurde bereits oben erwähnt, daß das essigsaure
thylen mit dem Ameisenäther isomerisch ist. Ich bemerke

außerdem noch, daß derselbe noch wenig untersucht und schlecht analysirt worden, und daß er daher aufs Neue einer Untersuchung unterworfen werden muß, und zwar um so mehr als seine physikalischen Eigenschaften, mit denen des ihm isomeren Körpers identisch zu seyn scheinen.

Oxychlorkohlensaurer Aether. (Éther oxychlorocarbonique).

J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 225.

5237. Man erhält diesen Aether, wenn man absoluten Alkohol mit Oxychlorkohlensäure zusammen bringt. Ein ziemliches Quantum kann man bereiten, indem man in einen 15 Liter haltenden Ballon, der mit oxychlorkohlensaurem Gas gefüllt ist, das vorher auf gewöhnliche Weise unter Beobachtung der nöthigen Vorsichtsmaaßregeln bereitet worden *), 30 Grammen absoluten Alkohols gießt. Dieser erhitzt sich dann sogleich und nimmt eine Bernsteinfarbe an. Man schüttelt die Flüssigkeit im Ballon und wenn die Reaction beendigt ist, läßt man Luft hinein, um das verschwundene Gas zu ersetzen. Nach einer Viertelstunde zieht man die Flüssigkeit aus dem Ballon und giebt ungefähr sein Volum destil-

*) Die Nothwendigkeit, in der ich mich befand, große Mengen dieses Gases zu bereiten, hat mich auf eine vereinfachte Bereitungsart desselben geführt, die ich hier beschreiben will.

Ich habe gefunden, daß das direkte Sonnenlicht, zu dessen Bildung nicht unmittelbar nöthig ist, sondern daß die mit einem Gemenge aus gleichen Volumen Chlor und Kohlenoxydgas gefüllten Ballons sich vollkommen bei gewöhnlichem Tageslicht unter Bildung von Chlorkohlensäure entfärben. Das Sonnenlicht beschleunigt diese Bildung nur.

Ich suchte die Ballons leichter auszutrocknen, indem ich die harzigen Kitte vermied, welche unter diesen Umständen stets große Nachtheile darbieten, wegen des Alkohols, den man anwenden muß. Durch Anwendung von Kautschuck umgeht man diese Unannehmlichkeit gänzlich. Man wählt irgend einen wohl ausgetrockneten Ballon und nimmt einen Hahn, an welchem man den Hals einer Kautschuckflasche fest bindet, deren Bauch offen ist, um den Hals des Ballons aufnehmen zu können, über welchen man den Kautschuckbeutel ganz fest spannt. Mittelst eines Bleirings, der genau auf die Mündung des Ballons paßt, und der die Hahnöffnung durchläßt, erhält man den Kautschuckbeutel offen und verhindert zugleich, daß er durch den Druck der Luft, wenn man den Ballon leer pumpt, nicht platt gedruckt wird.

liefert Bromwasserstoffsäure und phosphorige Säure. Man destillirt bei gelinder Wärme und leitet das Produkt in einen kleinen wohl erkälteten Ballon. Da die destillirte Flüssigkeit mit Wasser verdünnt ist, so scheidet sich der Bromwasserstoffäther davon und fällt zu Boden. Wenn die Flüssigkeit sauer ist, so fügt man zu dem Waschwasser noch etwas Aetzkali.

Der Bromwasserstoffäther ist farblos und durchsichtig, schwerer als Wasser, riecht sehr stark nach Aether und schmeckt eigenthümlich pikant. Er ist sehr flüchtig und im Alkohol sehr auflöslich, aus welchem er aber durch Wasser gefällt wird. Er verändert die Farbe nicht, wie der Jodwasserstoffäther, wenn man ihn unter Wasser aufbewahrt. Noch ist er nicht analysirt worden, allein der Analogie nach darf man seine Zusammensetzung folgendermassen annehmen:

8 At. Kohlenstoff	306,1	oder	22,72
10 At. Wasserstoff	62,5		4,64
2 At. Brom	978,3		72,64
1 At. Bromwasserstoffäther	1346,9		100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	356,1		26,48
1 At. Bromwasserstoffsäure	990,8		73,52
1 At. Bromwasserstoffäther	1346,9		100,00

Jodwasserstoffäther.

Synon. Hydriodäther. Jodwasserstoffnaphtha. Lat. Aether hydriodicus. Franz. Éther hydriodique.

Gay-Lussac, Ann. de Ch. et Ph. IX, 89. Serullas, ebendas. XXV, 323 und Fechner Rep. f. d. org. Ch. I, 359.

3210. Dieser Aether ist von Gay-Lussac entdeckt worden. Man erhält ihn, wenn man ein Gemenge von Alkohol und flüssiger Jodwasserstoffsäure von 1,7 spez. Gew. destillirt. Bringt man in eine Retorte $2\frac{1}{2}$ Theile Jodphosphor, gießt dann einen Theil Alkohol von 0,845 darauf und destillirt das Gemenge bei gelinder Hitze, so bildet sich dieser Aether gleichfalls. Man kann dem Gemenge etwas Jod zugeben, wenn der Phosphor noch nicht ganz damit gesättigt seyn sollte. Gießt man ein neues Quantum Alkohol auf den Rückstand, der in der Retorte bleibt, so erhält man durch wiederholte Destillation eine neue Menge Aether. Serullas mischte 4 Theile

Jod mit 10 Th. Alkohol von 0,833, gibt dann nach und nach 2½ Th. Phosphor hinzu und unterwirft das Ganze der Destillation. Wenn der größere Theil des Alkohols übergegangen ist, gießt man noch ungefähr 3 Theile Alkohol in die Retorte und destillirt bis zur Trockne. Man mischt nun das Destillat mit Wasser, um den Aether vom Alkohol zu sondern, und rektifizirt dann den Aether, indem man ihn über Chlorcalcium destillirt.

Der Jodwasserstoffäther ist farblos und riecht durchdringend nach Aether. Bei 22,3° ist seine Dichtigkeit 1,926, und bei 64,8° kocht er. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist nach Versuchen 5,475 und berechnet 5,409. Er ist nicht entzündlich, gibt aber purpurne Dämpfe, wenn man ihn tropfenweise auf glühende Kohle gießt.

Treibt man seinen Dampf durch eine Porzellanröhre, so setzt er Kohle ab und giebt eine schmierige jodhaltige Masse, die sich in dem kalten Theil der Röhre und im Rezipienten kondensirt. Dieses Produkt schmilzt unter 100° und hat Aehnlichkeit mit dem weißen Wachse. Es ist nicht entzündlich, und löst sich weder im Wasser noch in den Säuren oder den Alkalien auf. Es riecht nach Aether und auf glühende Kohlen geworfen, verbreitet es reichliche Joddämpfe und verflüchtigt sich schwierig.

An der Luft wird der Jodwasserstoffäther roth, färbt sich aber nicht braun. Die Alkalien entfärben ihn sogleich, und selbst das Quecksilber entzieht ihm das freie Jod, wodurch er gefärbt ist. Im Wasser ist er wenig löslich, im Alkohol aber löst er sich sehr leicht auf. Das Kalium erhält sich darin unverändert. Die Alkalien, die Salpetersäure und das Chlor greifen ihn schwach an und zersetzen ihn nur äußerst langsam; dagegen zersetzt ihn die konzentrirte Schwefelsäure sehr rasch. Wahrscheinlich ist er auf folgende Weise zusammengesetzt.

8 At. Kohlenstoff	306,10	oder	15,70
10 At. Wasserstoff	62,50		3,20
2 At. Jod	1579,50		81,10
1 At. Jodwasserstoffäther	1948,10		100,00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff	356,10		18,28
1 At. Jodwasserstoffsäure	1592,00		81,72
1 At. Jodwasserstoffäther	1948,10		100,00

virkung des wasserfreien Ammoniaks auf den Oxaläther
eht. Hier aber wirkt das Ammoniak ganz gleich, sey es
serfrei oder in Auflösung, während es bei dem Oxaläther
beiden Fällen ganz verschiedene Produkte giebt.

Um das Urethan darzustellen, muß man das aus der
enseitigen Reaction beider Körper hervorgegangene Pro-
t im luftleeren Raum bis zur Trockne abdampfen. Man
igt es in eine wohl ausgetrocknete Retorte und destillirt
in einem erhitzten Oelbad. Die neue Substanz geht
n als farbloses Liquidum über, das zu einer blättrigen
lmutterglänzenden Masse erstarrt, welche dem Wallrath
lich ist. Trübt die wäßrige Auflösung dieser Substanz
Silbersalze noch, so wird zu einer neuen Destillation ge-
itten, wobei die Temperatur nicht hoch seyn darf, und
erhält man ein reines Produkt. In der Retorte bleibt
Ammoniaksalz zurück.

Das Urethan ist eine weiße Substanz, welche noch un-
100° schmilzt, und unverändert bei ungefähr 180° über-
illirt, wenn sie wasserfrei ist. Enthält sie Wasser, so
setzt sich ein Theil und liefert viel Ammoniak. Sie ist so-
hl im kalten als heißen Wasser leicht löslich, trübt die
bersalze nicht und reagirt ganz neutral. Im Alkohol und
st im wasserfreien löst sie sich sehr leicht auf.

Die Neigung dieser Substanz zu krystallisiren, ist so
ß, daß einige Tropfen Auflösung der freiwilligen Ver-
istung überlassen, stets große dünne Krystalle bilden, welche
lkommen durchsichtig sind. Das Urethan besteht aus:

		oder	
C^{6}	329,56		40,8
Az	88,50		15,7
H^{7}	43,75		7,7
O^{2}	200,00		35,8
	661,81		100,0

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde durch Versuche
unden und ist 3,14. Die Rechnung giebt:

C^{12}	5,059
Az^{2}	1,953
H^{14}	0,963
O^{4}	4,410
	12,385

5239. Der Graf de Lauraguais stellte diesen Kör- 1759 zuerst dar, als er durch Destillation eines Gemen- von Essigsäure und Alkohol einen Aether von eigenthüm- er Beschaffenheit erhielt.

Man hat viele Vorschriften zur Bereitung des Essig- ers, aber alle bekannten Verfahrungsarten lassen sich auf i Hauptmethoden reduziren, die wir nun nacheinander be- eiben wollen.

Das älteste bekannte Verfahren ist auch das einfachste besteht darin, daß man ein Gemenge von gleichen Ge- htstheilen konzentrirter Essigsäure und reinem Alkohol illirt. Wenn zwei Drittel des Produktes in den Rezipien- übergegangen sind, so giebt man sie wieder in die Re- e zurück und destillirt aufs Neue, dann recohobirt man h einmal und fährt damit so lange fort, bis die Destil- on zwölf bis fünfzehn Mal wiederholt worden. Man ält sonach eine gewisse Menge Essigäther gemengt mit er Essigsäure und Alkohol, welche beide aber, wie ich so- ch angeben werde, vollständig weggeschafft werden kön- . Dieses Verfahren wird selten angewendet, denn es ist zwierig, mühsam und kostspielig, allein man erhält da- ch einen sehr reinen Aether, der keine Spur von Schwe- äther enthält.

Gewöhnlich wendet man das folgende Verfahren an, ches von Scheele angedeutet und von Thenard aufs te vorgeschlagen wurde.

Man nimmt 100 Th. rektifizirten Alkohol, 63 Th. kon- rirte Essigsäure und 17 Th. käufliche Schwefelsäure. Das nenge wird wie gewöhnlich vorsichtig bereitet, dann in Retorte gegossen, welche man mit Vorstoß und einer ulirten Vorlage versieht, die sorgfältig kühl gehalten wird. n erhitzt nun die Retorte mit einigen glühenden Kohlen, bringt dadurch die Flüssigkeit bald zum Kochen; sobald efähr 125 Theile übergegangen sind, unterbricht man die tillation. Das erhaltene Produkt ist dann beinahe rein.

Man kann auch folgende Mischung nehmen, nämlich h. Schwefelsäure, 4 Th. Essigsäure und 6 Th. Alkohol.

[illegible] Dichtigkeit seines Dampfes wurde durch [illegible]
[illegible] gefunden. Die Rechnung gibt [illegible]
[illegible] Kohlenstoff [illegible]
[illegible] 16 Vol. Wasserstoff [illegible]

4 Vol. Sauerstoff 4,410

12,260

Dividirt man diese Zahl durch 4, so erhält man
welche ganz mit der durch das Experiment erhaltene
übereinstimmt.

Der Essigäther wird unter mancherlei Umständen z
erzeugt. So hat man denselben z. B. in den Destillatio
dukten des Weinessigs und in denen der Gährung gef
daß er unter diesen Umständen vorhanden ist, läßt sich
erklären, weil nach Boullay der Essigäther sich i
Kälte schon durch den bloßen Kontakt des Alkohols m
Essigsäure bildet. So oft man auf irgend eine Weise
hol in Essigsäure verwandelt oder vielmehr jedesmal,
Alkohol sich in Gegenwart eines oxydirenden Körpers
det, nimmt man auch die Bildung einer gewissen M
Essigäther wahr.

So enthält z. B. bei der Bereitung des Körpers
ich unter dem Namen Chloralkoholöl beschrieben habe
Alkohol zu einem gewissen Zeitpunkt eine große Menge
äther, der sich leicht von den übrigen Produkten sc
läßt. Nach Löwig entsteht derselbe auch, wenn Brom
Alkohol und auf Schwefeläther reagirt.

In den Apotheken, wo man alkoholische Auflös
an offner Luft und bei verschiedenen oxydirenden Stoffen a
wahrt, hat man seine Gegenwart sehr oft nachgewiesen
hat Planche gezeigt, daß er sich in der Flüssigkeit b
welche aus salpetersaurem Kali, Campher und Alkohol z
mengesetzt ist.

Leitet man Kohlensäure in eine alkoholische Auf
von essigsaurem Kali, so erzeugt sich doppeltkohlens
Kali und Essigäther nach Pelouze, dem wir sehr i
sante Beobachtungen über die gegenseitige Einwirkun
Säuren und Salze unter dem Einflusse verschiedener
sungsmittel verdanken. In dem erwähnten Falle zerse

Kohlensäure das essigsaure Kali, das im Alkohol auflöslich ist, weil sich doppeltkohlensaures Kali bilden kann, das von diesem Auflösungsmittel nicht aufgenommen wird. In dem Momente des Entstehens verwandelt hier die Essigsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur den Alkohol in Aether, wodurch die Reaction ein besonderes Interesse darbietet.

Endlich bildet sich auch Essigäther, wenn man die Flüssigkeit der holländischen Chemiker der gleichzeitigen Einwirkung des Wassers und des Sonnenlichts aussetzt. Dabei erzeugt sich zugleich auch Salzsäure.

Acetal. (Acétal).

Liebig, Ann. der Pharmac. XIV, 155. u. Poggend. Ann. XXXVI, 298.

3241. Als Doebereiner die Wirkung des Platinschwarzes auf Alkohol unter gleichzeitiger Einwirkung der Luft studirte, entdeckte er eine neue Substanz, welche Liebig analysirte. Der letztere Chemiker betrachtet diese als einen dreifach basischen Essigäther, wonach sie offenbar dem Essigäther zur Seite zu stellen wäre. Da ich nicht selbst diese Reaction studirt habe, so führe ich hier die Resultate mit einigem Mistrauen auf, denn man schenkte bei dieser Untersuchung den wichtigen Folgerungen, zu welchen die Zusammensetzung des Acetals zu führen schien, nicht die nöthige Aufmerksamkeit.

Das Acetal ist farblos und leicht flüssig wie Aether. Es riecht fast wie Salpeteräther. Sein spez. Gewicht ist 0,842 bei 21° C. Es kocht bei 75°, wenn das Barometer auf 0,750 Meter steht. Mit Alkohol und Aether mischt es sich. Das Wasser löst ein Sechstel seines Volums davon auf. Es ist leicht entzündlich und brennt mit hellglänzender Flamme. Durch Zusatz von Aetzkali oder noch besser durch Schwefelsäure verwandelt es sich in ein gelbes Harz. Das Platinschwarz verwandelt es unter Mitwirkung der Luft in Essigsäure.

Man erhält das Acetal, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur den Alkoholdampf mittelst Platinschwarz oxydirt. Zu dem Endzweck bringt man auf eine Untertasse, die Alko-

hol von 60—80 Proz. Gehalt enthält, ein kleines Gestelle, auf welches man einige Linien über der Oberfläche der Flüssigkeit mehrere Uhrgläser setzt, welche schwach mit Wasser befeuchtetes Platinschwarz enthalten. Das Ganze wird mit einer Glasglocke bedeckt, welche oben offen ist; der untere Rand der Glocke steht auf der Untertasse, damit die sich verdichtenden Dämpfe an den Wänden herabrinnen und in den Alkohol fallen.

Man läßt diesen Apparat an einem nicht zu kühlen Orte so lange stehen, bis der Alkohol ganz sauer geworden. Nach Verlauf dieser Zeit destillirt man ihn über kohlensauren Kalk und giebt zu dem Destillationsprodukte Chlorkalkpulver, welches eine namhafte Menge Acetal abscheidet. Durch Rektifiziren über Chlorcalcium erhält man es rein.

Läßt man das Platinschwarz länger auf den Alkohol wirken, so verwandelt es ihn gänzlich in Essigsäure.

Bringt man Acetal mit einer weingeistigen Kalienauflösung zusammen, so erleidet dasselbe nur dann eine Veränderung, wenn es mit der Luft in Berührung ist: es absorbirt den Sauerstoff derselben und bildet eine braune Substanz.

Das Acetal im Kontakt mit Chlorcalcium macht dieses nur dann feucht, wenn es Alkohol enthält; so bald es jenes nicht mehr merklich befeuchtet, so zeigt es bei der Analyse einen Gehalt von

Kohlenstoff	59,7
Wasserstoff	11,3
Sauerstoff	29,0
	100,0

Dieß giebt die Formel $C^{16} H^{18} O^{3}$, die man auch in andere Formeln verwandeln kann, wie z. B. in $O^{32} H^{36} O^{6}$, aus der man wiederum die Formel $C^{8} H^{6} O^{3} + C^{24} H^{24}, + H^{6} O^{3}$ erhalten kann, wodurch ein dreifach basischer Essigäther ausgedrückt ist.

Ehe man eine solche Verbindung annehmen kann, müßte man sich erst die Gewißheit verschaffen, daß dieser Körper Essigsäure enthält, und daß sich unter dem Einflusse von Aetzalkalien aus demselben wieder Alkohol erzeugen kann; ferner daß die Dichtigkeit seines Dampfes mit dieser Formel über-

einstimmt, und daß sie sich beständig und mit jeder Art Alkohol bildet.

Noch giebt es viel zu thun, sowohl in Beziehung auf diesen Gegenstand als auch hinsichtlich der Produkte, welche durch die Reaction der Schwefelsäure auf den Alkohol unter dem Einflusse oxydirender Körper, wie z. B. des Manganüberoxyds, der Chromsäure ꝛc. erzeugt werden.

Benzoeäther.

Syn. Benzoenaphtha. Éther benzoique.

Scheele, dessen Opusc. II, 141. Thenard, Mém d'arcueil II, 8. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 435. — Liebig und Wöhler ebendas. XXVI, 472.

3242. Die Entdeckung dieses Aethers verdanken wir Scheele, der ihn aus einem Gemenge von 1 Th. Benzoesäure, 3 Th. Alkohol und 1½ Th. Salzsäure mittelst Destillation zuerst bereitete.

Thenard hat später folgendes Verfahren angegeben: Man läßt ein Gemisch aus 4 Alkohol, 1 Salzsäure und 2 Benzoesäure einige Zeit lang kochen. Sobald die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, rekohobirt man und wiederholt dieselbe Operation zwei bis dreimal. Der größte Theil des Aethers befindet sich nun im Rückstand. Man scheidet ihn mittelst Wasser, indem man ihn wiederholt damit wäscht und größtentheils von seinem Säureüberschuß befreit. Läßt man ihn nun mit Massikot kochen, bis der Siedepunkt unverrückt derselbe bleibt und bis aller Säureüberschuß gesättigt ist, destillirt ihn dann vorsichtig, so erhält man diesen Aether vollkommen rein und farblos.

Durch dieses Verfahren wird fast alle angewandte Säure in Aether umgewandelt und es findet sich beinahe gar nichts mehr davon in der Vorlage, wenn die letzte Destillation gehörig geleitet worden ist.

Der also bereitete Benzoeäther kocht bei 209° C. Seine Dichtigkeit ist 1,0539 bei 10° C. und seine Spannkraft ist sehr schwach.

Der Benzoeäther wird ferner auch unter andern sehr merkwürdigen Umständen erzeugt, welche Liebig und Wöh-

hol von 60—80 Proz. Gehalt enthält, ein kleines Gestelle, auf welches man einige Linien über der Oberfläche der Flüssigkeit mehrere Uhrgläser setzt, welche schwach mit Wasser befeuchtetes Platinschwarz enthalten. Das Ganze wird mit einer Glasglocke bedeckt, welche oben offen ist; der untere Rand der Glocke steht auf der Untertasse, damit die sich verdichtenden Dämpfe an den Wänden herabrinnen und in den Alkohol fallen.

Man läßt diesen Apparat an einem nicht zu kühlen Orte so lange stehen, bis der Alkohol ganz sauer geworden. Nach Verlauf dieser Zeit destillirt man ihn über kohlensauren Kalk und giebt zu dem Destillationsprodukte Chlorkalkpulver, welches eine namhafte Menge Acetal abscheidet. Durch Rektifiziren über Chlorcalcium erhält man es rein.

Läßt man das Platinschwarz länger auf den Alkohol wirken, so verwandelt es ihn gänzlich in Essigsäure.

Bringt man Acetal mit einer weingeistigen Kaliauflösung zusammen, so erleidet dasselbe nur dann eine Veränderung, wenn es mit der Luft in Berührung ist: es absorbirt den Sauerstoff derselben und bildet eine braune Substanz.

Das Acetal im Kontakt mit Chlorcalcium macht dieses nur dann feucht, wenn es Alkohol enthält; so bald es jenes nicht mehr merklich befeuchtet, so zeigt es bei der Analyse einen Gehalt von

Kohlenstoff	59,7
Wasserstoff	11,3
Sauerstoff	29.0
	100.0

Dieß giebt die Formel $C^{16} H^{18} O^{3}$, die man auch in andere Formeln verwandeln kann, wie z. B. in $O^{32} H^{36} O^{6}$, aus der man wiederum die Formel $C^{8} H^{6} O^{3} + C^{24} H^{24}, + H^{6} O^{3}$ erhalten kann, wodurch ein dreifach basischer Essigäther ausgedrückt ist.

Ehe man eine solche Verbindung annehmen kann, müßte man sich erst die Gewißheit verschaffen, daß dieser Körper Essigsäure enthält, und daß sich unter dem Einflusse von Aetzalkalien aus demselben wieder Alkohol erzeugen kann; ferner daß die Dichtigkeit seines Dampfes mit dieser Formel über-

einstimmt, und daß sie sich beständig und mit jeder Art Alkohol bildet.

Noch giebt es viel zu thun, sowohl in Beziehung auf diesen Gegenstand als auch hinsichtlich der Produkte, welche durch die Reaction der Schwefelsäure auf den Alkohol unter dem Einflusse oxydirender Körper, wie z. B. des Manganüberoxyds, der Chromsäure rc. erzeugt werden.

Benzoeäther.

Syn. Benzoenaphtha. Éther benzoique.

Scheele, dessen Opusc. II, 141. Thenard, Mém d'arcueil II, 8. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 435. — Liebig und Wöhler ebendas. XXVI, 472.

3242. Die Entdeckung dieses Aethers verdanken wir Scheele, der ihn aus einem Gemenge von 1 Th. Benzoesäure, 3 Th. Alkohol und 1½ Th. Salzsäure mittelst Destillation zuerst bereitete.

Thenard hat später folgendes Verfahren angegeben: Man läßt ein Gemisch aus 4 Alkohol, 1 Salzsäure und 2 Benzoesäure einige Zeit lang kochen. Sobald die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, rekohobirt man und wiederholt dieselbe Operation zwei bis dreimal. Der größte Theil des Aethers befindet sich nun im Rückstand. Man scheidet ihn mittelst Wasser, indem man ihn wiederholt damit wäscht und größtentheils von seinem Säureüberschuß befreit. Läßt man ihn nun mit Massikot kochen, bis der Siedepunkt unverrückt derselbe bleibt und bis aller Säureüberschuß gesättigt ist, destillirt ihn dann vorsichtig, so erhält man diesen Aether vollkommen rein und farblos.

Durch dieses Verfahren wird fast alle angewandte Säure in Aether umgewandelt und es findet sich beinahe gar nichts mehr davon in der Vorlage, wenn die letzte Destillation gehörig geleitet worden ist.

Der also bereitete Benzoeäther kocht bei 209° C. Seine Dichtigkeit ist 1,0539 bei 10° C. und seine Spannkraft ist sehr schwach.

Der Benzoeäther wird ferner auch unter andern sehr merkwürdigen Umständen erzeugt, welche Liebig und Wöh-

ler kennen lehrten. Wenn man nämlich Chlorbenzoyl und Alkohol zusammenbringt, so erhitzt sich das Gemenge allmählich, und nach einigen Minuten wird es so heiß, daß die Flüssigkeit zu sieden anfängt und dicke Dämpfe von Salzsäure entwickelt. Gießt man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der schwerer als Wasser ist und aromatisch riecht. Wäscht man diesen mit Wasser und behandelt ihn mit Chlorcalcium, so erhält man ihn ganz rein vom Wasser, Alkohol und Säure, die ihn verunreinigen. Dieser Körper ist nun Benzoeäther, der mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen ganz identisch ist.

Der Benzoeäther besteht aus

36 At. Kohlenstoff	1377,4	oder	72,40
20 At. Wasserstoff	125,0		6,57
4 At. Sauerstoff	400,0		21,03
	1902,4		100,00

und diese Zusammensetzung läßt sich ausdrücken durch die Formel $C^{28} H^{10} O^3$, $C^8 H^8$, $H^2 O$.

Die Bildung dieses Körpers aus Chlorbenzoyl und Alkohol ist, wie man aus folgenden Formeln ersieht, sehr leicht erklärlich:

$C^{28} H^{10} O^2 Ch^2$ (Chlorbenzoyl) + $C^8 H^8 H^4 O^2$ (Alkohol) = $C^{28} H^{10} O^3$, $C^8 H^8$, H^2O (Benzoeäther), + $Ch^2 H^2$ (Salzsäure.)

Bernsteinäther. (Éther succinique).

Felix D'arcet, Erdmann u. Schw. Seidel Journal, III, 212.

3243. Um diesen Aether zu erhalten, destillirt man ein Gemenge von 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Alkohol von 40° und 5 Th. konzentrirter Salzsäure und rekohobirt die in der Vorlage übergegangene Flüssigkeit vier bis fünfmal. Es bleibt zuletzt in der Retorte eine gelbliche Flüssigkeit von ölartiger Konsistenz, welche aus Alkohol, Wasser, Bernsteinsäure, Salzsäure und Bernsteinäther besteht. Man verdünnt dieselbe nun mit Wasser, wodurch sich der Aether in kleinen, gewöhnlich braunen Oeltropfen absetzt, die sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Der also erhaltene Aether wird durch Dekantiren abgeschieden. In diesem Zustand ist er

sauer und enthält eine gewisse Menge Wasser und Alkohol aufgelöst. Man reinigt ihn, indem man ihn wiederholt mit kaltem Wasser wäscht, und dann in einem kurzhalsigen Kolben so lange kocht, bis sein Siedepunkt konstant geworden ist. Hierauf destillirt man ihn über ganz trocknes Massikot.

Der erhaltene Aether ist eine klare farblose Flüssigkeit, die sich ölig anfühlt und gewürzhaft, ähnlich dem Benzoeäther riecht. Er kocht bei 214° und destillirt ohne Rückstand über. Sein spez. Gewicht ist 1,036 bei 15° C. Auf Lackmus reagirt er nicht.

Behandelt man ihn mit Kali, so wird er in Bernsteinsäure, die sich mit jenem verbindet, und in regenerirten Alkohol zersetzt.

Er besteht aus

C^{16}	612,1	55,66
H^{14}	87,5	7,95
O^{4}	400,0	36,39
	1099,6	100,00

Diese Formel läßt sich leicht verwandeln in

$$C^8 H^8, C^8 H^4 O^3, H^2 O.$$

Der Bernsteinäther wird unter dem Einflusse des Sonnenlichts durch Chlor zersetzt, und es bilden sich dann Krystalle, die noch nicht untersucht worden sind.

Zitronenäther.

Syn. Zitronennaphtha. Aether citricus. Éther citrique.

Thenard, Mem d'areueil II, 12. — Pelouze, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3244. Der Zitronenäther ist noch sehr wenig gekannt, denn wie alle übrigen Säuren, welche im unzersetzten Zustand sich nicht verflüchtigen, bildet er nur sehr schwierig Aether.

Thenard erhielt, indem er ein Gemenge von Zitronensäure, Alkohol und Schwefelsäure so lange erhitzte, bis sich etwas Schwefeläther zu bilden anfing, in der Retorte ein gelbliches Liquidum, welches durch Wasser behandelt ein

ler kennen lehrten. Wenn man nämlich Chlorbenzoyl und Alkohol zusammenbringt, so erhitzt sich das Gemenge allmählich, und nach einigen Minuten wird es so heiß, daß die Flüssigkeit zu sieden anfängt und dicke Dämpfe von Salzsäure entwickelt. Gießt man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der schwerer als Wasser ist und aromatisch riecht. Wäscht man diesen mit Wasser und behandelt ihn mit Chlorcalcium, so erhält man ihn ganz rein vom Wasser, Alkohol und Säure, die ihn verunreinigen. Dieser Körper ist nun Benzoeäther, der mit dem auf gewöhnlichem Wege erhaltenen ganz identisch ist.

Der Benzoeäther besteht aus

36 At.	Kohlenstoff	1377,4 oder	72,40
20 At.	Wasserstoff	125,0	6,57
4 At.	Sauerstoff	400,0	21,03
		1902,4	100,00

und diese Zusammensetzung läßt sich ausdrücken durch die Formel $C^{28} H^{10} O^{3}$, $C^{8} H^{8}$, $H^{2} O$.

Die Bildung dieses Körpers aus Chlorbenzoyl und Alkohol ist, wie man aus folgenden Formeln ersieht, sehr leicht erklärlich:

$C^{28} H^{10} O^{2} Ch^{2}$ (Chlorbenzoyl) + $C^{8} H^{8} H^{4} O^{2}$ (Alkohol) = $C^{28} H^{10} O^{3}$, $C^{8} H^{8}$, $H^{2}O$ (Benzoeäther), + $Ch^{2} H^{2}$ (Salzsäure.)

Bernsteinäther. (Éther succinique).

Felix D'arcet, Erdmann u. Schw. Seidel Journal, III, 212.

3243. Um diesen Aether zu erhalten, destillirt man ein Gemenge von 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Alkohol von 40° und 5 Th. konzentrirter Salzsäure und rekohobirt die in der Vorlage übergegangene Flüssigkeit vier bis fünfmal. Es bleibt zuletzt in der Retorte eine gelbliche Flüssigkeit von ölartiger Konsistenz, welche aus Alkohol, Wasser, Bernsteinsäure, Salzsäure und Bernsteinäther besteht. Man verdünnt dieselbe nun mit Wasser, wodurch sich der Aether in kleinen, gewöhnlich braunen Oeltropfen absetzt, die sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Der also erhaltene Aether wird durch Dekantiren abgeschieden. In diesem Zustand ist er

sauer und enthält eine gewisse Menge Wasser und Alkohol aufgelöst. Man reinigt ihn, indem man ihn wiederholt mit kaltem Wasser wäscht, und dann in einem kurzhalsigen Kolben so lange kocht, bis sein Siedepunkt konstant geworden ist. Hierauf destillirt man ihn über ganz trocknes Massikot.

Der erhaltene Aether ist eine klare farblose Flüssigkeit, die sich ölig anfühlt und gewürzhaft, ähnlich dem Benzoeäther riecht. Er kocht bei 214° und destillirt ohne Rückstand über. Sein spez. Gewicht ist 1,036 bei 15° C. Auf Lackmus reagirt er nicht.

Behandelt man ihn mit Kali, so wird er in Bernsteinsäure, die sich mit jenem verbindet, und in regenerirten Alkohol zersetzt.

Er besteht aus

C^{16}	612,1	55,66
H^{14}	87,5	7,95
O^4	400,0	36,39
	1099,6	100,00

Diese Formel läßt sich leicht verwandeln in

$$C^8 H^8,\ C^8 H^4 O^3,\ H^2 O.$$

Der Bernsteinäther wird unter dem Einflusse des Sonnenlichts durch Chlor zersetzt, und es bilden sich dann Krystalle, die noch nicht untersucht worden sind.

Zitronenäther.

Syn. Zitronennaphtha. Aether citricus. Éther citrique.

Thenard, Mem d'arcueil II, 12. — Pelouze, noch nicht veröffentlichte Beobachtungen.

3244. Der Zitronenäther ist noch sehr wenig gekannt, denn wie alle übrigen Säuren, welche im unzersetzten Zustand sich nicht verflüchtigen, bildet er nur sehr schwierig Aether.

Thenard erhielt, indem er ein Gemenge von Zitronensäure, Alkohol und Schwefelsäure so lange erhitzte, bis sich etwas Schwefeläther zu bilden anfing, in der Retorte ein gelbliches Liquidum, welches durch Wasser behandelt ein

salze betrachten soll. Ich huldige der ersten Ansicht; die Letzte ist nicht haltbar.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß diese Körper im konzentrirtesten Zustand vier Volume Doppeltkohlenwasserstoff und zwei Volume Wasser enthalten; noch aber sind sie nicht analysirt. In denjenigen Salzen, welche am wenigsten Wasser enthalten, findet sich das Wasser wieder in diesem Verhältniß mit dem Doppeltkohlenwasserstoff verbunden. Diese Säuren sind im Wasser löslich, das sie nach und nach oder auch unter Mitwirkung der Wärme mehr oder minder leicht zersetzt. Es bemächtigt sich der ursprünglichen Säure und erzeugt wieder Alkohol, indem es sich mit dem Doppeltkohlenwasserstoff verbindet.

Die hier in Betracht kommenden Säuren besitzen mehrere Eigenschaften, welche denen der organischen Säuren ähnlich sind, und wahrscheinlich wird man einst mehrere der letztern von einander trennen müssen, um sie in diese Klasse zu stellen.

3216. **Aether.** Es ist schwierig neutrale Salze zu bilden; und doch gibt es deren mehr als saure Salze. Im Allgemeinen enthalten sie auf jedes Atom Säure, vier Volume Doppeltkohlenwasserstoff und zwei Volume Wasser.

Diese Neutralsalze, welche **zusammengesetzte Aether** heißen, sind alle flüchtig, ohne sich zu zersetzen. Jedes Atom entspricht vier Volumen Dampf, zuweilen aber auch zwei Volumen.

Gewöhnlich ist die Säure, welche diese Aetherarten bildet, vollkommen masquirt, so daß die charakteristische Reaction ihrer gewöhnlichen Salze, in diesen Verbindungen sich nicht zeigt.

Sie sind im Alkohol und Schwefeläther auflöslich und lösen sich auch wechselseitig auf; dagegen aber sind sie im Wasser wenig oder gar nicht auflöslich. Diese Flüssigkeit zersetzt sie schwierig, allein doch fast immer auf eine merkliche Weise. Sie bemächtigt sich ihrer Säure und verbindet sich mit ihrer Basis, um wieder Alkohol zu erzeugen. Die Wärme begünstigt diese Reaction.

Diese Substanz ist braun, schmeckt bitter, ist geruchlos, nicht sauer und im Wasser und Alkohol sehr auflöslich. Chlorcalcium fällt sie nicht, wohl aber das Chlorbarium. Calcinirt man sie, so entwickeln sich daraus dicke Dämpfe, welche stark nach Knoblauch riechen; zuletzt bleibt ein kohliger, nicht alkalischer Rückstand, der viel schwefelsaures Kali enthält. Destillirt man die Flüssigkeit mit Kali, so erhält man Alkohol und weinsteinsaures Kali.

Aus den Eigenschaften dieser Substanz ergiebt sich, daß sie nicht als Weinsteinäther betrachtet werden kann, wenigstens nicht als reiner Weinsteinäther. Diese Substanz scheint derjenigen ähnlich zu seyn, welche Mitscherlich neuerlich erhielt, als er Schwefelsäure und Benzoesäure vereinigte. Es ist wohl möglich, daß das von Thenard erhaltene Salz eigentlich nur ein Doppelsulphat von Weinsteinsäure und Kali war. Eine genaue Analyse davon wäre jedenfalls sehr wünschenswerth.

Früher schon beobachtete Trommsdorff die bemerkenswerthe Thatsache, daß, wenn man Weinsteinsäure in absoluten Alkohol auflöst, man durch Konzentration eine klebrige Flüssigkeit erhält, allein die Weinsteinsäure krystallisirt nicht. Sättigt man dieses Produkt durch Kreide, so setzt sich weinsteinsaurer Kalk ab, und in der Auflösung bleibt ein Salz, das Kalk, Weinsteinsäure und Alkohol enthält.

Es ist wahrscheinlich, das Trommsdorff auf diese Weise ein wahres Tartrevinat von Kalk bereitet hat, und daß eine ganz genaue Untersuchung dieses Salzes oder der gleichzeitig sich bildenden Produkte nicht allein Weinsteinäther, sondern auch andere interessante Verbindungen liefern dürfte.

Jedenfalls verdient in dieser Beziehung alles was das Verhalten des Alkohols zu der Weinsteinsäure, Aepfelsäure, Zitronensäure, Chinasäure, Milchsäure und andern nicht flüchtigen Säuren betrifft, näher untersucht zu werden

Wirkung des Chlorplatins auf Alkohol.

3246. Der Weingeist übt auf das Chlorplatin, so wie auf das Chloriridium eine äußerst merkwürdige Wirkung, die von Zeise zuerst beobachtet worden ist.

Bringt man konzentrirten Alkohol mit Chlorplatin zusammen, so löst sich dieses Salz auf. Dampft man die Auflösung ab, so entbindet sich unter andern Produkten Salzsäure und im Rückstande findet man ein Salz, welches einen Theil der Bestandtheile des Alkohols in Verbindung zurückhält. Dieses Salz dient zur Bereitung der sogenannten Aethersalze von Zeise. Giebt man zu diesem Rückstand Salmiak, so erhält man anfangs einen Niederschlag, bestehend aus einer Verbindung von Salmiak mit einem Antheil von Chlorplatin, welches der Einwirkung des Alkohols sich entzogen hat. Gießt man einen Ueberschuß von Salmiak hinzu, so bildet dieser mit dem ätherhaltigen Chlorplatin ein Doppelsalz, welches man krystallisiren lassen kann.

Man nimmt diese Krystalle aus der Mutterlauge, löst sie im Wasser auf und giebt zu der neuen Auflösung neutrales Platinchlorür. Es entsteht nun sogleich ein Niederschlag von Chlorplatin-Ammoniak, welches allen Salmiaküberschuß, der sich in der Flüssigkeit befindet, mit niederreißt.

Man filtrirt die Flüssigkeit, welche nur die Doppelverbindung von Chlorplatin, Salmiak und ölbildendem Gas oder ölbildendem Gas und Wasser enthält; denn noch ist man über die Zusammensetzung dieses Körpers nicht einig.

Man dampft diese Auflösung im luftleeren Raum über einer Schale mit Schwefelsäure ab, die man gegen das Ende der Operation durch eine andere Schale mit Aetzkali ersetzt. Der zur Trockne abgedunstete Rückstand zeigt sich als hellgelbe gummiähnliche Masse ohne krystallinisches Ansehen, die dem Lichte ausgesetzt, anfänglich grünlich und zuletzt schwarz wird.

Unterwirft man diesen Körper der trocknen Destillation, so erhält man Salzsäure, Doppeltkohlenwasserstoff und metallisches Platin, welches mit Kohle gemengt ist. Er ist im Wasser löslich, ohne zerfließlich zu seyn; auch im Alkohol ist er auflöslich und seine Auflösungen sind gelb gefärbt.

Er verbindet sich mit andern Chloriden und giebt krystallinische Doppelsalze. Zeise hat nur die Verbindungen untersucht, welche durch Salmiak, Chlorkalium und Chlorna-

trium gebildet werden. Das mit dem letzten Körper erzeugte Salz krystallisirt nur sehr schwierig, während die beiden andern Salze dagegen sehr leicht krystallisiren.

Läßt man eine Aether-Chlorplatinauflösung ruhig stehen, so trübt sie sich allmählig und ein brauner Niederschlag bildet sich. Auch durch Kochen zersetzt sich dieses Salz.

Digerirt man es mit Magnesiahydrat, so bemächtigt sich diese Basis nach Zeise des in der Verbindung enthaltenen Chlors und Platinoxydul fällt nieder, das noch den im Salze vorhandenen Kohlenwasserstoff zurückhält. Schafft man den Magnesiaüberschuß vermittelst Salpetersäure weg, so kann man die neue Verbindung mit Wasser waschen und im luftleeren Raum trocknen. Das Wasser zersetzt sie nicht. Man kann diese merkwürdige Verbindung auch mit Aetzkali fällen, dann aber ist sie mit etwas Platin gemengt. Diese Verbindung von Platinoxyd mit einer Aethersubstanz detonirt gewaltsam, wenn sie gelinde erhitzt wird. Ebenso verhält sich das schwarze Pulver, welches niedergeschlagen wird, wenn man das ätherhaltige Chlorid mit metallischem Kupfer zusammenbringt.

Behandelt man die Auflösung dieses Chlorids mit Ammoniak, so fällt ein hellgelbes Pulver, das sich dem Lichte ausgesetzt schwärzt; im Wasser und Alkohol ist dasselbe leicht löslich. Zeise betrachtet diese Verbindung als ein Unterchlorid von Platinammoniak. Mischt man das ätherhaltige Chlorid mit Cyanquecksilber, so bildet sich auch ein ätherhaltiges Cyanid. Dieses Salz ist weiß, und im frischgefällten Zustand ziemlich voluminös. Am Lichte schwärzt es sich.

Alle diese Eigenschaften sind sehr merkwürdig; diese neuen Substanzen bieten deshalb ein ganz besonderes Interesse dar und zu bedauern ist es nur, daß sie so schwierig rein darzustellen sind; man ist daher auch über ihre Zusammensetzung noch sehr in Ungewißheit. Es lassen sich hierüber dreierlei Ansichten aufstellen, wie wir z. B. am ätherhaltigen Platinsalz zeigen wollen. Man kann in demselben Doppeltkohlenwasserstoff, Aether oder Alkohol annehmen. Im ersten Fall würde es enthalten:

2 At. Platin	. . . .	53,1
4 At. Chlor	. . . .	19,1
1 At. Kalium	. . .	9,5
2 At. Chlor	. . . .	10,6
8 At. Kohlenstoff	. . .	6,6
8 At. Wasserstoff	. .	1,1
		100,0

Im zweiten Fall enthielte er:

2 At. Platin	. . . .	51,9
4 At. Chlor	. . . .	18,6
1 At. Chlorkalium	. .	19,6
8 At. Kohlenstoff	. .	6,4
10 At. Wasserstoff	. .	1,3
1 At. Sauerstoff	. .	2,2
		100,0

Im dritten Fall wäre er zusammengesetzt aus:

2 At. Platin	. . . .	50,7
4 At. Chlor	. . . .	18,2
1 At. Chlorkalium	. .	19,1
8 At. Kohlenstoff	. . .	6,3
12 At. Wasserstoff	. . .	1,5
2 At. Sauerstoff	. . .	4,2
		100,0

Die Analyse von Zeise läßt durchaus unentschieden, welche von diesen drei Formeln den Vorzug verdient, weshalb man neue Untersuchungen über diesen Gegenstand anstellen muß. Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Platin	Chlorkalium	Kohlenstoff	Wasserstoff
51,3	20,3	7,1	1,5
51,2	19,7	6,9	1,6
50,4	„	6,8	1,2
50,2	„	6,5	1,0
52,5	„	5,7	1,4
„	„	„	1,0

Wenn es sich darum handelt, unter diesen drei Formeln zu wählen, die untereinander weniger differiren als die Analysen, so ist durchaus unnütz aus diesen Zahlen, die in Folge der angewendeten unreinen Stoffe oder wegen der unvollkommnen analytischen Methoden so sehr voneinander

schieden sind, ein Mittel zu nehmen. Die Natur der frag-
en ätherhaltigen Salze scheint mir, also bis jetzt ganz
bekannt zu seyn und kann nur durch neue Analysen ge-
ner ermittelt werden.

3247—3249. Indem ich dieses lange Kapitel schließe,
te ich es für geeignet, die Hauptpunkte hier zusammen
stellen, welche meines Erachtens von den Chemikern bald
her untersucht werden sollten.

1. Die Einwirkung des Kaliums auf Alkohol, Schwe-
äther und die durch die Wasserstoffsäuren gebildeten Aether.

2. Die Wirkung des Kali's, so wie der Alkalien über-
upt auf den Alkohol und Schwefeläther.

3. Die Untersuchung der durch die Wasserstoffsäuren
bildeten Verbindungen, welche der Schwefelweinsäure und
n schwefelweinsauren Salzen entsprechen.

4. Eine ähnliche Untersuchung in Betreff der Salpeter-
ure, Arseniksäure und überhaupt der starken Mineralsäu-
n, welche entweder Aether bilden oder nicht bilden können.

5. Dieselbe Frage in Betreff der organischen Säuren.

6. Versuche zur Darstellung des Kohlenäthers (Koh-
säureäthers), um ihn mit dem eigentlichen Zucker verglei-
n zu können. *)

*) Der Kohlensäureäther ist jüngst wirklich von Dr. Ettling dar-
gestellt worden.

Läßt man nach seinen Versuchen Kalium oder Natrium
auf wasserfreien Oxaläther einwirken, so erhält man eine rothe
harzähnliche, im Alkohol, Aether und Wasser auflösliche Masse
und neben dieser eine ätherische, sehr wenig flüchtige Flüssigkeit,
den Kohlensäureäther. Zugleich entwickelt sich Kohlenoxyd-
gas, welchem Wasserstoff oder ein Kohlenwasserstoff beigemengt
ist. Der Aether scheidet sich ab, wenn man die syrupartige
Masse, welche durch die Einwirkung des Kaliums auf den Oxal-
äther entsteht, mit Wasser vermischt. Im gereinigten Zustande
ist er farblos, leichtflüssig, siedet bei 125—126° C., besitzt bei
290° C. ein spez. Gew. von 0,975, brennt schwierig mit blauer
Flamme, schmeckt brennend, gewürzhaft und erfrischend, dem
Oxaläther entfernt ähnlich. Mit einer weingeistigen Kali-

7. Wiederholte Untersuchung des schweren Weinöls und des leichten Weinöls, so wie der Krystalle, welche Letzteres liefert.

8. Nähere Prüfung der Reaction des Ammoniaks auf das schwere Weinöl.

---

auflösung erwärmt, trübt sich das Gemisch und es setzt sich ein weißer voluminöser Niederschlag ab, welcher bei Zusatz von Wasser sich zu öligen Tropfen vereinigt. Setzt man dann eine Säure zu, so entsteht ein starkes Aufbrausen von Kohlensäure. In der neutralisirten Flüssigkeit ist weder Kleesäure noch Ameisensäure zu entdecken.

Die Analyse gab $C^{10} H^{10} O^3$ = 1 At. Aether ($C^8 H^{10} O$) + 1 At. Kohlensäure ($C^2 O^2$).

Das spez. Gewicht des Dampfes, nach Dumas's Methode bestimmt, fand sich zu 4,243. Das spezif. Gewicht einer Verbindung von 1 At. Kohlensäure mit 1 At. Aetherdampf zu einem Volumen condensirt, müßte 4,104 seyn, was nahe genug mit dem gefundenen Resultate übereinstimmt. —

Am Schlusse dieses Kapitels mögen noch einige andere Thatsachen erwähnt werden, die sich als Resultate der neusten Forschungen im Gebiete der organischen Chemie ergeben haben, und welche die Uebersetzer nicht unerwähnt lassen dürfen, weil jetzt Alles, was auf diesen Theil der Chemie Beziehung hat, von höchstem Interesse ist.

Aetherisches Oel des Weins.

Liebig und Pelouze waren so glücklich, das schon seit längerer Zeit im Wein vermutheten, (s. J. C. Leuchs Handb. für Fabrikanten rc. VI, 272.) und demselben den eigenthümlichen Geruch ertheilenden Prinzip zu entdecken und gesondert darzustellen. Es ist dieser Stoff ein ätherisches Oel, ganz ähnlich den übrigen ätherischen Oelen; sein Geruch ist, je nach seiner Dichtigkeit genau der eines alten Weins; seinen chemischen Eigenschaften nach gehört er jedoch nicht zu der Klasse der ätherischen Oele. In Bezug auf seine Zusammensetzung wirft dieses Produkt ein neues Licht auf die organische Chemie, denn es ist das erste wohl erwiesene Beispiel von der Existenz eines wirklichen Aethers, der beim Gährungsprozesse und ohne Beihilfe des Che-

9. Versuche zur Darstellung des schweflichen Aethers
her sulfureux) des eigentlichen Salpeteräthers (éther ni-
que) und des Hydrofluoräthers ꝛc.

10. Erzeugung der Verbindungen des Schwefels und
Phosphors, welche dem Oel der holländischen Chemi-
entsprechen würden.

---

mikers gebildet wird. Dieser Aether besteht aus 1 At. Schwe-
feläther und einem Atom einer neuen Säure, welche die Ent-
decker Oenanthsäure nennen, und die aus $C^{28} H^{16} O^{2}$ zusam-
mengesetzt ist. Die Säure hat das Ansehen eines fetten Oels
und krystallisirt bei 3°, sie enthält im freien Zustand 1 At. Was-
ser, das sie aber bei der Destillation verliert. Bringt man sie
mit Schwefeläther zusammen, so kann man das ätherische Oel
leicht wieder daraus darstellen. — Erdmann und Schw. Seidel
J. IX, 171.

stättigung der schon früher vermutheten Analogie der Fette und der Aether.

Liebig und Pelouze bereiteten aufs sorgfältigste voll-
kommen reines Stearin, um es der Analyse zu unterwerfen.
Die Zusammensetzung desselben bestätigte die früher schon
von Chevreul über die Analogie der Fette mit den Aethern
ausgesprochene Ansicht. Das Stearin ist der Glycerinschwefel-
säure analog; es enthält 1 At wasserfreies stearinsaures Glyce-
rin, und 1 At. wasserhaltige Stearinsäure, d. h. sie hat die Zu-
mensetzung der Weinsäure. (Erdmann und Schweigg. Seidel
J. IX, 173.

Schleimäther.

Malagutti hat einen Schleimäther aus Kohlensäure
und Alkohol und ein schleimsaures Monohydrat des Methylens
mittelst derselben Säure und Holzgeist dargestellt. A. a. O.
S. 174.

A. u. E.

Boden sinkt. Dieses Oel ist das schwere Weinöl. Es geht auch schweflichtsaures Gas über und in der Retorte bleibt schwefelsaurer Kalk mit etwas Kohle gemengt, zurück.

Serullas betrachtete die Destillation des schwefelweinsauren Kalks als das beste Mittel zur Darstellung des schweren Weinöls.

5221. Schwefelweinsaures Eisen. (Sulfovinate de fer). Die Schwefelweinsäure löst das metallische Eisen unter Aufbrausen und Entwicklung von Wasserstoff auf. Die Auflösung ist farblos, schmeckt süßlich und wird nicht durch Chlorbarium gefällt. Bei freiwilligem Verdunsten erhält man vierseitige weißlichgelbe Säulen. Diese Krystalle effloresziren an der Luft und werden nach einigen Tagen undurchsichtig.

Wendet man die Rückstände von der Aetherbereitung zur Erzeugung von Eisenvitriol an, indem man Blechabfälle hierzu nimmt, so muß sich viel schwefelweinsaures Eisen bilden, das aber bei länger fortgesetztem Kochen sicher wieder verschwinden würde.

Schwefelweinsaures Blei. (Sulphovinate de plomb). Man erhält, wie oben erwähnt, dieses Salz, indem man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure durch kohlensaures Blei sättigt. Die filtrirte Flüssigkeit muß im Sandbad abgedampft werden. Durch gelindes Kochen wird dieselbe nicht zersetzt; fährt man aber mit dem Kochen länger fort, so setzt sich etwas schwefelsaures Blei ab. Der Luft ausgesetzt, bedeckt sich die Flüssigkeit mit einem Häutchen von kohlensaurem Blei.

Durch langsames Abdampfen erhält man eine Salzmasse, die so schnell aus der Luft Wasser anzieht, daß sie in einigen Stunden zerfließt.

Das getrocknete Salz erfordert kaum die Hälfte seines Gewichtes Wasser zur Auflösung. Im Alkohol ist es sehr auflöslich.

Der Destillation unterworfen, liefert es schweres Weinöl und es bleibt schwefelsaures Blei mit etwas Kohle gemengt, zurück. Diese Eigenschaften beobachtete Vogel in dem von ihm dargestellten Produkte. Boullay und ich,



ch Chlor ersetzt ist. Es existiren zwei andere ähnliche rbindungen: das Bromoform und Jodoform. Man d sicherlich auch das Sulphoform, das Phosphoform und dere ähnliche Produkte noch auffinden. Die drei schon benten Körper, welche zu dieser Gruppe gehören, schmecken und verwandeln sich unter dem Einflusse der hydratischen alien in ameisensaure Salze und Chloride, Bromide oder dide.

Chloroform. (Chloroforme).

Soubeiran, Ann. de Ch. et Ph. XVIII, 131. — Liebig, g. Ann. XXII, 444. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113. u. g. XXIV, 252.

3251. In der neusten Zeit haben Soubeiran und big fast zu gleicher Zeit eine sehr merkwürdige ätherar e Verbindung entdeckt, welche sich leicht erzeugt, wenn n Alkohol mit im Wasser aufgelösten Chlorkalk destillirt.

Das Chloroform ist eine sehr dichte, klare und helle issigkeit. Sein Geruch und seine übrigen Eigenschaften nnern an das Oel der holländischen Chemiker, allein es ist werer und sein Siedepunkt minder hoch. Bei 18° C wiegt 1,480; und bei 60,8° kocht es. Die Dichtigkeit seines mpfes ist gleich 4,2.

Das Chloroform ist nicht entzündlich, hält man aber in e Alkoholflamme ein damit befeuchtetes Glasstäbchen, so rd die Flamme gelb und rauchig. Das Oel des ölbilden t Gases entzündet sich dagegen unter gleichen Umständen ht und brennt mit großer leuchtender Flamme, deren unte Rand stets grün gefärbt ist.

Läßt man Chloroformdämpfe über rothglühendes Eisen er Kupfer streichen, so zersetzt es sich ganz. Nach Liebig hält man dabei ein Chlormetall mit Kohle bedeckt, aber kein zündliches Gas, was sich aber schwer erklären läßt. Lei man die Dämpfe dieses Körpers durch eine dunkelroth ihende Glasröhre, so erhält man eine sehr kleine Menge as, von dem ein Theil durch Wasser absorbirt wird, der dere aber sich entzündet und mit grüner Flamme brennt. ie innere Fläche der Röhre wird schwarz und bedeckt sich t vielen weißen fadenähnlichen Krystallen, welche dem Ge-

ruche nach dem festen Chlorkohlenstoff Faraday's sehr äh
sind.

Es wird durch Kalk in der Rothglühhitze zersetzt,
erhält dabei aber keine Spur eines brennbaren Gases.
höheren Hitzgraden erhält man Kohlenoxydgas, dessen
dung sich aus der Reaction des Kohlenabsatzes auf den er
ten kohlensauren Kalk erklärt.

Das Chloroform wird durch Kalium nicht zersetzt.
kann man es über dieses Metall destilliren, ohne daß ei
geringste Veränderung erleidet. Indessen bemerkt man,
das Kalium sich anfangs bei der Operation mit einigen
serstoffblasen bedeckt, welche sich zu vermehren scheinen,
man die Flüssigkeit zum Kochen erhitzt. Wird das Ka
in Chloroform erhitzt, so entzündet es sich mit Explo
Es bildet sich Chlorkalium und Kohle, die sich absetzt.

Durch die hydratischen oder aufgelösten Alkalien
es nicht leicht zersetzt; weiter unten werden wir se
daß es sich mit Hilfe dieser Körper bei der Zersetzung
Chlorals bildet. Allein bei lange fortgesetztem Kochen
wandelt sich das Chloroform endlich in Chlormetall un
ameisensaures Salz, indem das Wasser oder die Basis
setzt wird.

Der Alkohol und Aether lösen es leicht auf, das W
ser aber fällt es aus seinen Auflösungen. Es löst Phosp
Schwefel und Jod auf, welche Körper aber durchaus
zersetzend darauf einwirken.

Man erhält diese neue Verbindung, indem man ein
menge von Chloral, eine Substanz die weiter unten beschri
werden wird, mit Kalkmilch, Kali oder Barytwasser destil
Man sammelt dann in der Vorlage ein sehr schweres, fl
und durchsichtiges Liquidum, welches man wiederholt
reinem Wasser schüttelt und dann, nachdem man das m
Wasser mit einer Pipette wieder weggenommen hat, zu
Reste das sechs bis achtfache Volum konzentrirte Schwe
säure giebt. Man schüttelt dann wieder stark damit,
die Flüssigkeit ruhig stehen und dekantirt das auf der Sä
schwimmende Chloroform. Hierauf destillirt man es im W

serbad mit Baryt aus einem ganz trocknen Apparat und erhält so das reine wasserfreie Chloroform.

Man kann sich diesen Körper leicht und in großer Menge verschaffen, indem man sehr mit Wasser verdünnten Alkohol mit Chlorkalk destillirt. Auf 1 Pfund chlorigsauren Kalk und 3 Pfund Wasser nimmt man 2—3 Unzen Weingeist. Da beim Destilliren die Masse sich stark aufbläht, so muß man eine ziemlich große Retorte nehmen. Man erhält dann gerade so viel Chloroform als man Alkohol angewendet hat.

Dieser Körper läßt sich auch und zwar in noch größerer Menge gewinnen, wenn man das Aceton unter gleichen Umständen mit Chlorkalk behandelt.

Die Analyse liefert für die Zusammensetzung des Chloroforms folgende Formel:

C^4	153,04	10,24
H^2	12,50	0,83
Ch^6	1327,96	88,93
	1493,50	100,00

Diese Resultate stimmen ganz mit der Dichtigkeit des Chloroformdampfes überein, denn man hat

4 Vol. Kohlenstoff	=	1,6864
2 Vol. Wasserstoff	=	0,1376
6 Vol. Chlor . .	=	14,6300
		16,440

$$\frac{16{,}440}{4} = 4{,}113$$

Bromoform. (Bromoforme).

J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113.

3252. Man erhält mit Brom sehr leicht eine dem Chloroform ähnliche Verbindung, wenn man zuvor bereiteten Bromkalk mit Alkohol oder Aceton behandelt, gerade wie man bei Chlorkalk verfährt. Die Erscheinungen sind dieselben und man erhält auch eine schwere ölige Flüssigkeit. Schüttelt man diese mit Schwefelsäure, so setzt sie sich daraus bei ruhigem Stehen auf dem Boden des Gefäßes ab, da sie schwerer als konzentrirte Schwefelsäure ist. Man zieht sie hierauf mit einer Pipette ab und rektifizirt sie durch

Destillation. Bringt man sie mit geschmolzenem Chlorcalcium in Berührung, so entläßt sie Wasser oder Alkohol, welche sie gewöhnlich noch gebunden hält. Das geschmolzene Chlorcalcium schwimmt auf derselben, da sie schwerer als dieses ist. Man schüttelt daher von Zeit zu Zeit, um die Berührung mit demselben zu verlängern.

Da das Bromoform minder flüchtig als das Chloroform ist, so läßt es sich leichter durch Kochen mit Aetzkalilösung in Bromkalium und in ameisensaures Kali verwandeln.

Das Chloroform enthält.

C^4	=	153,04	—	4,93
H^4	=	12,50	—	0,40
Br^4	=	2934,90	—	94,67
		3100,44		100,00

Jodoform. (Jodoforme).

Serullas, Ann. de Ch. et Ph. XX, 163. XXII, 172, u. 222. XXVIII, 56. — J. Dumas, ebendas. LVI, 113. u. Ann. der Pharmaz. XVI, 164.

3253. Es giebt noch eine dritte, den beiden vorigen ähnliche Verbindung, welche Serullas schon früher erhalten hatte, indem er Jod auf gleiche Weise, wie oben bei Brom und Chlor erwähnt worden, behandelte.

Das Jodoform ist starr; es krystallisirt in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen von schwefelgelber Farbe. Es fühlt sich weich an und ist zerreiblich. Sein Geruch ist dem des Safrans ähnlich, Geschmack besitzt es für sich nicht, aber die weingeistige Lösung schmeckt süß. Schon bei geringer Wärme, die noch nicht zur Verkohlung des Papiers hinreicht, zersetzt es sich in Jod, Jodwasserstoffsäure und Kohle. Im Wasser ist es wenig löslich, dagegen löst es sich leicht im Alkohol auf, woraus es durch Wasser wieder gefällt wird.

Man erhält dieses Produkt, wenn man eine alkoholische Kali- oder Natronauflösung in eine Auflösung von Jod in Alkohol gießt, bis diese ganz entfärbt ist. Man dampft die Flüssigkeit bis zur Trockne ab und wäscht den Rückstand mit kaltem Wasser, welches alles Jodkalium und Natrium

fortnimmt und das Jodoform rein zurückläßt. Löst man dieses in kochendem Alkohol auf, so krystallisirt es beim Erkalten.

Wird das Jodoform mit einer Kaliauflösung erhitzt, so schmilzt es und scheint während des Kochens sich theilweise zu verflüchtigen. Die Flüssigkeit enthält viel Jodkalium und ameisensaures Kali.

Erhitzt man das Jodoform in einer krumm gebogenen Glasglocke, die zur Hälfte mit trocknem und reinem Stickstoff gefüllt ist, mit etwas Kalium, so schmilzt dieses, erglüht und bewirkt eine gewaltsame Explosion.

Die Resultate der Analyse geben die folgende Formel:

C^4	=	153,04 oder	3,12
H^2	=	12,50	0,26
J^6	=	4738,50	96,62
		4904,04	100,00

Chloral. (Chloral).

Liebig, Ann. de Ch. et Ph. IL, 146. und Poggend. Ann. XXIII, 444. u. XXIV, 252. J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113. u. Ann. der Pharm. XVI, 164.

3254. Chloral nennt Liebig ein Produkt, welches durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entsteht und dessen Name so gewählt wurde, um an beide Stoffe zugleich zu erinnern.

Diese Verbindung ist eine klare und farblose Flüssigkeit, die sich fettig anfühlt und auf Papier gleich fetten Oelen, Flecken erzeugt; allein diese Flecken verschwinden in kurzer Zeit wieder.

Seine Dichtigkeit bei 18° ist 1,502. Bei 94° C. siedet es und destillirt unverändert über. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist ungefähr 5,0.

Das Chloral hat einen durchdringenden Geruch und reizt zu Thränen. Sein Geschmack ist ganz indifferent oder etwas fettig. Im wasserfreien Zustand ist es sehr ätzend, besonders wenn die Haut den siedenheißen Dämpfen ausgesetzt ist. Im Wasser löst es sich reichlich und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auf. Läßt man einige Tropfen dieses Körpers in Wasser fallen, so fällt er sogleich zu Bo-

Es ist allerdings anzunehmen, daß dieses Oel den eigentlichen Schwefeläther (Éther sulfatique) *) SO^3, C^8H^8, H^2O enthält, der aber noch mit einem Kohlenwasserstoff gemengt ist, welcher sich in Auflösung befindet und zwar in verschiedenem Verhältniß. Dieser Ansicht huldigen wir wenigstens gegenwärtig. Der wahre Schwefeläther würde dann enthalten

1 At. Schwefelsäure	501,16	51,6
8 At. Kohlenstoff	306,08	31,5
10 At. Wasserstoff	62,50	6,8
1 At. Sauerstoff	100,00	10,1
	969,74	100,0

Serullas scheint dem durch Rechnung gefundenen Resultat am nächsten gekommen zu seyn, allein nur durch Zufall, denn, wenn man seine Methode auch noch so gewissenhaft befolgt, so erhält man doch immer nur verschiedene Produkte.

Das schwere Weinöl bietet demnach gemischte Eigenschaften dar, welche theils von der Gegenwart des Kohlenwasserstoffs, theils von dem darin enthaltenen eigentlichen Schwefeläther herrühren.

Läßt man dieses Produkt unter Wasser weilen oder kocht man es mit dieser Flüssigkeit, so verwandelt es sich nach und nach in Schwefelweinsäure und wahrscheinlich in Alkohol, indem sich gleichzeitig mehr oder weniger von dem öligen Kohlenwasserstoff abscheidet, der leichter als Wasser ist. Wird aber mit dem Kochen lange fortgefahren, so bildet sich nur Schwefelsäure, Alkohol und leichtes Oel, indem alle Schwefelweinsäure zerstört wird.

Erhitzt man das schwere Weinöl mit aufgelösten Alkalien, so verwandelt es sich in ein schwefelweinsaures Salz, wahrscheinlich in Alkohol und das freigewordene leichte Weinöl scheidet sich ab.

*) Im Französischen wählte Hr. Dumas den Namen Éther sulphatique statt E. sulphurique, um jede Verwechslung mit dem Letztern oder bisher sogenannten Schwefeläther zu vermeiden, der nun bloß Aether (Éther) zu nennen ist. A. u. E.

bis zum Siedepunkt des Wassers, so zersetzen diese Oxyde das Chloral sogleich.

Läßt man Chloraldämpfe über erhitzten wasserfreien Kalk oder Baryt streichen, so erglühen diese Basen. Es entbindet sich Kohlenoxyd und ein mit leichter Kohle innig gemengtes Chlormetall bildet sich. Sehr oft ereignet es sich, daß, während man das Chloral über Baryt oder Kalk rectificirt, in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit den Rückstand nicht mehr bedeckt, die ganze Masse sich bis zum Rothglühen erhitzt und lange in diesem glühenden Zustand beharrt. Man erhält dann als Rückstand viel Chlorbarium oder Chlorcalcium gemengt mit einer braunen Substanz. Bei der Destillation geht ein gefärbtes Oel über, welches nichts anderes als Chloral ist.

Streicht Chloraldampf über rothglühendes Eisen oder Kupfer hin, so werden diese in Chlormetalle verwandelt. Man findet sie bedeckt mit einer Schicht einer glänzenden porösen Kohle.

Obgleich die alkalischen Basen im wasserfreien Zustand das Chloral nur mit Hilfe der Wärme zersetzen und zwar erst dann, wenn sie auf seinen Dampf einwirken, so reagiren sie doch bei Mitanwesenheit der Wassers ganz anders.

Diese alkalischen Basen zersetzen entweder als Hydrate oder als Auflösungen das Chloral äußerst leicht unter Wärmeentbindung. Bei dieser Zersetzung bemerkt man weder eine Farbenveränderung, noch eine Gasentbindung. Es bildet sich Chloroform, das sich abscheidet, ein ameisensaures Salz, das sich auflöst, und zugleich etwas Chlormetall, das von der Zersetzung einer Portion von Chloroform herrührt.

Die Salpetersäure scheint selbst in der Wärme nicht auf dasselbe zu wirken. Man kann es im Chlorgas kochen lassen, oder es in einer mit Chlor gefüllten Flasche dem Sonnenlichte aussetzen, ohne daß es sich verändert. Es färbt sich nur gelb, sobald es mit diesem Gase in Berührung kommt, indem es etwas von demselben absorbirt.

3255. Am sichersten erhält man das reine Chloral, wenn man trocknes Chlor auf absoluten Alkohol einwirken läßt. Man begreift leicht, welche Vorsicht man hiebei an-

hält phosphorweinsaures Eisenoxydul oder Zinkoxyd. Sie entbindet aus allen kohlensauren Salzen die Kohlensäure und bildet mit den Oxyden derselben Salze, von denen die meisten löslich sind.

Die Schwefelsäure und das Barytwasser trüben die wäßrige Auflösung derselben nicht.

Diese Säure ist gerade wie die Schwefelweinsäure als ein saures Salz zu betrachten, das aus $C^8 H^9 P^2 O^5$ besteht und eine noch nicht bestimmte Menge Wasser enthält.

Phosphorweinsaure Salze oder **Phosphovinate** (Phosphovinates.) Die bis jetzt untersuchten phosphorweinsauren Salze sind sesquibasische Salze. Sie sind ihrem Verhalten nach den schwefelweinsauren Salzen sehr ähnlich. Die phosphorweinsauren Alkalien und Erden sind im Wasser fast alle löslich, die meisten übrigen verhalten sich fast ebenso. Durch Phosphorweinsauren Baryt werden daher das Chlormagnesium, das Eisenchlorür und Chlorid, die Chloride des Nickels, Platins und Goldes aus ihren wäßrigen Solutionen nicht gefällt. Dagegen giebt dieses Salz schwächere oder stärkere Niederschläge mit den Zinnoxydulsalzen, mit den Quecksilber-, Silber-, Blei- und Kalksalzen.

Alle durch doppelte Wahlverwandtschaft also bereitete Phosphovinate lösen sich in verdünnten Säuren auf.

Die auflöslichen Salze, wie z. B. das Kali-, Natron-, Ammoniak- und Magnesia-Salz erhält man äußerst leicht, indem man die Sulphate dieser Basen durch phosphorweinsauren Baryt zersetzt.

3228. **Phosphorweinsaurer Baryt.** Um dieses Salz darzustellen, das wieder zur Bereitung aller übrigen Phosphovinate dient, macht man ein Gemenge von 100 Grm. Alkohol zu 95 Centesimalgraden und 100 Grm. Phosphorsäure von dicker Syrupkonsistenz; dieses Gemenge erhitzt man und erhält die Temperatur desselben auf 60—80°. Nach 24 Stunden verdünnt man es mit dem 7 bis 8fachen Volum Wassers und neutralisirt nun mit feinpulverisirten kohlensauren Baryt. Hierauf kocht man die Flüssigkeit, um den Alkoholüberschuß zu verflüchtigen, läßt sie dann bis zu 70° abkühlen und filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt ein sehr schö-

unmittelbar einer gelinden Destillation unterworfen. Sobald das Feuer einzuwirken beginnt, sammelt sich das Chloral auf der Oberfläche der Säure als ein klares und leicht flüssiges Oel, welches sich schnell verflüchtigt. Ehe noch die ölige Schicht gänzlich verschwunden ist, unterbricht man die Operation.

Das erhaltene flüchtige Produkt wird mit einem Thermometer in einen Ballon gebracht. Man läßt es darin kochen, bis sein Siedepunkt auf 94—95° gestiegen ist. Anfangs ist er niedriger, aber bald steigt er bis auf diesen Punkt und bleibt unveränderlich feststehen. Die rückständige Flüssigkeit muß mit konzentrirter Schwefelsäure noch einmal destillirt und dann aufs Neue gekocht werden.

Endlich bringt man das Produkt in eine Retorte, in die man etwas frisch ausgeglühten gelöschten Kalk thut. Man destillirt hierauf im Wasserbad, welchem etwas Kochsalz zugegeben worden, und erhält so reines oder wenigstens fast reines Chloral.

Bei der Reinigung des Chlorals wendet man die Schwefelsäure zur Abscheidung des Alkohols an, welcher der Einwirkung des Chlors entgangen seyn könnte; sie hält diesen Alkohol zurück oder verwandelt ihn in Schwefeläther. Zugleich bemächtigt sie sich auch des im rohen Chloral enthaltenen Wassers. Durch nachheriges Kochen des, mit Schwefelsäure bereits behandelten, Chlorals scheidet man die Salzsäure oder den Schwefeläther oder selbst den etwa noch zurückgebliebenen Alkohol. Endlich wird durch die Rektifikation über Aetzkalk noch die zurückgebliebene Salzsäure weggeschafft, und das Chloralhydrat bleibt, vorausgesetzt, daß die angewandte Temperatur mäßig war, in der Retorte zurück, denn sein Siedepunkt ist höher als der des wasserfreien Chlorals.

Man darf den Kalk nicht im Ueberschuß anwenden, wie wir bereits oben gesehen haben. Sobald nämlich die Substanz beinahe ganz verflüchtigt ist, und der Kalk in Berührung mit dem Chloraldampf kommt, so zeigt sich eine äußerst lebhafte Reaction. Der Kalk wird glühend und alles Chloral wird zerstört und in ein gelbliches Oel verwandelt,

das sich verflüchtigt. Es entsteht Chlorcalcium und eine braune Substanz, welche mit diesem in der Retorte zurückbleibt.

Hat man wasserfreies Chloral, so darf man es nur dem Volum nach mit gleichviel Wasser mischen, um wasserhaltiges Chloral daraus darzustellen. Es löst sich unter Wärmeentwicklung auf, und die im luftleeren Raum oder sogar an offner Luft abgedampfte Flüssigkeit liefert schön krystallisirtes Chloralhydrat.

3256. Die verschiedenen Resultate meiner Analysen geben für das wasserfreie Chloral die Formel $C^8 H^2 Ch^6 O^2$, welcher die folgenden Zahlenverhältnisse entsprechen:

C^8	306,08	16,6
H^2	12 50	0,7
Ch^6	1327,92	71,9
O^2	200,00	10,8
	1846,50	100,0

Berechnet man nach dieser Formel das spez. Gewicht des Chloraldampfes, so erhält man die Zahlen:

C^8	3,3744
H^2	0,1376
Ch^6	2,2052
O^2	14,5296

$$\frac{20,2468}{4} = 5,061$$

Wir haben bereits gesehen, daß das Chloral in Berührung mit einer Basis, wie Kali, Natron, Baryt rc. und selbst mit liquidem Ammoniak sich unter gleichzeitiger Einwirkung des Wassers in Chloroform und Ameisensäure verwandelt. Seine Formel erklärt diese Reaction ganz genügend. Das Chloral wird nämlich durch gleiche Volume Chloroform und Kohlenoxyd repräsentirt, und es ist bekannt, daß Ameisensäure sich bilden kann, wenn das Kohlenoxyd sich mit Wasser verbindet.

Die Reaction des Chlorals würde in ähnlichen Fällen sich darstellen lassen durch die Formel

$$C^8 O^2 H^2 Ch^6 + H^2 O = C^4 H^2 O^3 + C^4 H^2 Ch^6$$

Da aber das Chloroform selbst, wenn eine kochende
kalilösung darauf einwirkt, Chlormetall und ein ameisen-
ures Salz geben kann, so begreift man wohl, daß ein An-
il dieses Körpers genau auf diese Weise zersetzt werden
n, und zwar um so viel eher, da er im Entstehungsmo-
nte der Einwirkung der Basis ausgesetzt ist. Daher rührt
an auch ein neues Quantum des ameisensauren Salzes
d eine gewisse Menge Chlormetall.

3257. Chloralhydrat. Es wurde bereits oben er-
hnt, daß das Chloral unter Wärmeentbindung sich auf-
, und daß die Auflösung im luftleeren Raum zu einer
ißen krystallinischen Masse erstarrt. Man erhält dasselbe
sultat durch freiwilliges Verdunsten an der Luft. Das
loral krystallisirt dann regelmäßiger und zeigt rhomboidale
rmen. Man darf übrigens dieses Produkt nicht zu lange
Luft ausgesetzt lassen, denn es verflüchtigt sich wie der
wöhnliche Kampfer.

Die Analysen geben für die Zusammensetzung des Chlo-
hydrats die sehr einfache Formel $C^3 H^2 Ch^6 O^2 + H^4 O^2$,
der man jedes Volum Chloral mit einem Volum Wasser-
mpf verbunden annimmt.

Aus dieser Zusammensetzung ersieht man, daß das Chlo-
hydrat durch Salzsäure und Kohlenoxyd sich repräsentiren
lt, allein nichts deutet an, daß die Elemente gerade auf
se Weise verbunden sind, sondern es beweist vielmehr
es, daß es eine einfache Verbindung aus Chloral und
asser ist.

Die Dichtigkeit seines Dampfes hat man gleich 2,76 ge-
lden. Nimmt man nun die Dichtigkeit des wasserhaltigen
lorals und die des Wasserdampfes von je gleichen Volu-
n, so findet man:

1 Vol. Chloral	5,061
1 Vol. Wasserdampf . .	0,620

$$\frac{5{,}681}{2} = 2{,}840$$

Es ist demnach das wasserhaltige Chloral aus einem
lum wasserfreiem Chloral und aus einem Volum Wasser-

dampf zusammengesetzt, und zwar ohne daß Verdicht[illegible]
bei statt findet.

3258. **Unlösliches Chloral.** So nennt Lieb[illegible]
eigenthümliche Substanz, welche sich bildet, wenn m[illegible]
zentrirte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperat[illegible]
das Chloral einwirken läßt. Man erhält es, wenn [illegible]
eine Flasche mit eingeriebenem Glasstöpsel reines Chl[illegible]
dem 5 bis 6fachen Volum käuflicher Schwefelsäure [illegible]
und die wohl verschlossene Flasche vier und zwanzig S[illegible]
ruhig stehen läßt. Nach Verlauf dieser Zeit ist das [illegible]
in eine weiße, trübe, ziemlich feste Substanz verw[illegible]
Nach einigen Tagen zerrührt man das Ganze mit [illegible]
wobei man die Masse fein zerreiben muß, um das [illegible]
schen zu erleichtern. Man giebt hierauf alles auf ein[illegible]
welches man mit kochendem Wasser aussüßt, so la[illegible]
Flüssigkeit noch sauer durchläuft. Das weiße, auf d[illegible]
ter bleibende Pulver wird getrocknet und besitzt dann[illegible]
schwachen eigenthümlichen Aethergeruch.

Dieses Produkt bietet einige besondere Eigens[illegible]
dar. Es ist fast ganz unlöslich im Wasser, selbst in de[illegible]
hitze desselben; ebenso wenig wird es vom Alkohol und [illegible]
aufgelöst. Mit konzentrirter Schwefelsäure verhält [illegible]
wie das Chloral selbst, indem es eine farblose Flüssigk[illegible]
fert, die alle Eigenschaften desselben besitzt. Nach [illegible]
Tagen erhält nach **Liebig** die Flüssigkeit wieder das [illegible]
hen des bereits erwähnten Körpers, und wird fest und [illegible]
lich. Bei dieser Destillation scheint jedoch ein kleiner [illegible]
sich zu zersetzen, denn die Säure schwärzt sich, und d[illegible]
stillationsprodukt enthält Salzsäure. Erhitzt man den [illegible]
Körper in einer Retorte im Oelbad bis zu 150 oder [illegible]
so sublimirt er ohne zu schmelzen, allein das verflü[illegible]
Produkt ist nichts destoweniger liquid und krystallisi[illegible]
das wasserhaltige Chloral.

Das unlösliche Chloral enthält

Kohlenstoff . .	17,75
Wasserstoff . .	1,10
Chlor	67,74
Sauerstoff . .	13,41
	100,00



Ist der Apparat also aufgestellt, so erhitzt man die Retorte durch einige glühende Kohlen, wodurch die Flüssigkeit bald zum Kochen gebracht wird. Man zieht hierauf das Feuer zurück, und da die Reaction immer heftiger wird, so muß man sie gewöhnlich dadurch zu mäßigen suchen, daß man die Retorte von Zeit zu Zeit mit kaltem Wasser übergießt. Ohne diese Vorsicht ist der Prozeß so stürmisch, daß die Retorte gewöhnlich der Ausdehnung der sich bildenden Gase nicht widerstehen kann und endlich zerplatzt.

Die Operation ist beendigt, wenn das Kochen von selbst aufhört; es bleibt dann in der Retorte ein Rückstand, der etwas mehr als das Drittel des angewandten Alkohols und der Säure beträgt. Man nimmt den Apparat auseinander und findet nun in der ersten Flasche eine gelbliche Flüssigkeit, welche aus Alkohol, Wasser, salpetriger und Salpetersäure, und Salpeteräther besteht; die zweite enthält den größten Theil des Aethers, welcher auf dem Salzwasser schwimmt und etwas Säure und Alkohol enthält.

Die dritte Flasche enthält nur eine sehr dünne Schicht einer ätherartigen Flüssigkeit. Man scheidet diese verschiedenen Schichten mit einem, in ein dünnes Röhrchen ausgezogenen Trichter, vereinigt sie und destillirt das Ganze bei gelinder Wärme, und sammelt das erste Produkt in einer mit Eis umgebenen Vorlage. Der überdestillirende Aether ist rein, wenn er eine halbe Stunde lang mit Aetzkalkpulver digerirt wird, der ihm etwas Säure entzieht, die er gewöhnlich noch enthält.

Ein Gemenge von 500 Grm. Alkohol und 500 Grm. Salpetersäure liefert ungefähr 100 Grm. reinen Aether.

Je weniger man von dem Gemenge nimmt, mit welchem man operirt, desto leichter ist die Operation und desto mehr erhält man verhältnißmäßig Aether; es ist dieß auch aus der Heftigkeit, mit welcher die Reaction statt findet, leicht erklärlich. Wenn man in einer Retorte von 3 Pinten Inhalt mit einem Gemenge von 200 Grm. Salpetersäure und 200 Grm. Alkohol v. 40° operirt, so ist es nicht nöthig, die Retorte durch kaltes Wasser zu erkälten, wenn man nur das Feuer auslöscht, sobald die Reaction beginnt. Die Operation geht

Wasserstoff durch ein gleiches Volum Chlor ersetzt wird, eine Erscheinung, welche ich schon ganz allgemein unter dem Titel der Substitutionstheorie (2957.) betrachtet habe. Ich mußte demgemäß erwarten, daß zehn Volume Wasserstoff, welche dem Alkohol entzogen werden, durch zehn Volume Chlor in demselben wieder ersetzt würden, was aber in der That nicht statt findet.

Die Ursache dieses Unterschieds ist leicht aufzufinden. Der Alkohol kann als eine Verbindung von Wasser und Kohlenwasserstoff angesehen werden, und wenn man nun annimmt, daß das Chlor auf den Wasserstoff des Wassers ganz anders als auf den Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs wirkt, so hat man den Schlüssel zu dieser scheinbaren Anomalie, deren wir hier erwähnten.

Dem Unterschiede gemäß, welchen ich hier mache, ist es leicht begreiflich, daß das Chlor und der Alkohol hier eigentlich als Kohlenwasserstoff, Wasser und Chlor betrachtet werden müssen. Kommen nun diese Körper mit einander in Berührung, so leuchtet von selbst ein, daß das Chlor das Wasser zersetzen und sich des Wasserstoffs bemächtigen wird, um Salzsäure zu bilden, während der Kohlenwasserstoff sich mit dem Sauerstoff verbinden kann, um Wasser zu bilden. Man hat also:

$$C^8 H^{12} O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O^2 + Ch^4 H^4.$$

Aber die Formel $C^8 H^8 O^2$ ist keine andere als die des Essigäthers. Es war daher von Wichtigkeit, zu untersuchen, ob die Erzeugung des Essigäthers unter diesen Umständen wirklich statt finden kann. Man nahm eine Flasche, welche 3 Liter trockenes Chlor enthielt und goß 6 Grammen Alkohol dazu, welches Quantum ungefähr den durch die Formel angedeuteten Verhältnissen entspricht. Die Flasche erhitzte sich stark, das Chlor verschwand in kurzer Zeit, und die in eine Retorte gegossene und mit einem Kreideüberschuß versetzte Flüssigkeit schied sich in zwei Schichten, sobald die Wärme einzuwirken anfing. Die eine derselben leicht, sehr flüssig und ätherartig, destillirte im Marienbad vollständig über; sie war vollkommen neutral und besaß alle Eigenschaften des Essigäthers.

Bringt man in den Alkohol nach und nach Kalk in kleinen Portionen, in dem Maaße als das Chlor diese wieder ver-

)inden macht, so kann man die Einwirkung nach Belieben
ıliren. Man erhält so eine größere Menge Essigäther als
die vorerwähnte Weise.

Bereitet man endlich das Oel, welches sich durch Ein-
kung des Chlors auf den Alkohol bildet, und hat es von
darauf schwimmenden Flüssigkeit geschieden, so braucht
ı nur diese durch Kreide zu sättigen und sie im Marien-
zu destilliren, um die Gegenwart von Essigäther zu er-
ıen. Bereits haben früher schon mehrere Chemiker auf
Anwesenheit des Letzteren aufmerksam gemacht.

Es geht hieraus hervor, daß durch die erste Reaction
Chlors aus vier Volumen Alkohol sich anfangs zwei Vo-
e Essigäther bilden können; der Alkohol verliert dabei
Volume Wasserstoff und es bilden sich acht Volume
ȝsäure, ohne daß das Chlor sich mit den übrigen Elemen-
des Alkohols vereinigte.

Von diesem Punkt an, welcher die Grenze bezeichnet,
welcher alles Wasser des Alkohols verschwunden ist, ist
Einwirkung des Chlors ganz der oben angedeuteten
el unterworfen. Es bleibt nun noch die Verbindung
$H^8 O^2$, welche, indem sie H^6 verliert, gerade Ch^6 dafür
ıimmt, und die vier Volume Chloral bildet.

Läßt man also die Reaction in diese zwei Abschnitte
allen, so würde man die folgenden Verhältnisse haben:

$$C^8 H^8 + H^4 O^2 + Ch^4 = C^8 H^8 O^2 + Ch^4 H^4.$$

$$C^8 H^8 O^2 + Ch^{12} = C^8 H^2 Ch^6 O^2 + Ch^6 H^6.$$

Diese Verhältnisse sind von der Art, daß sie ganz genau
der Theorie sich ergeben, welche den Alkohol als eine Ver-
)ung aus gleichen Volumen Wasserdampf und Kohlenwas-
:off betrachtet; dieß giebt mir die Ueberzeugung, daß ich
h Annahme dieser Theorie in diesem Handbuche gewisse
:tsachen mit einander vereinige, welche aller Wahrschein-
'eit nach in unmittelbarer Beziehung zu einander stehen.

Chloralcoholöl. (Huile chloralcoolique.)

Berthollet, Mém. de l'Acad. des Sc. 1785. — Thenard,
ı d'arcueil II, 147. — Despretz, Ann. de Ch. et Ph. XXI, 437.
ff, Schweigg. J. XV, 204. — Morin, Pogg. Ann. XIX, 61,
big, ebendas. XXIV, 243.

Das Ammoniak wirkt nicht darauf ein.

Der Salpeteräther ist zusammengesetzt aus:

8 At. Kohlenstoff	306.1	oder	32.38
10 At. Wasserstoff	62.5		6.60
2 At. Stickstoff	177.0		18.72
4 At. Sauerstoff	400.9		42.30
1 At. Salpeteräther	945.6		100.00
1 At. Doppeltkohlenwasserstoff .	356.1		37.66
1 At. Untersalpetrige Säure .	477.0		50.44
2 At. Wasser	112.5		11.90
1 At. Salpeteräther	945.6		100.00

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde gleich 2,627 gefunden, während man durch Berechnung die Zahl 2,606 erhält.

Oxaläther.

Syn. Kleeäther. Sauerkleeäther oder Naphtha. Aetheroxalsäure. Lat. Aether oxalicus. Franz. Éther oxalique.

Bergmann, dessen opusc. 1, 256. — Thénard, Mém. d'arcueil, II, 11. Bauhof, Schweigg. Journal XIX, 308. — Dumas u. Boullay, Poggend. Ann. XII, 430. Serullas, Pogg. Ann. XII, 624. — J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LIV, 251. Ann. der Pharm. X, 288. Liebig, Ann. d. Pharm. IX, 12. Mitscherlich, Pogg. Ann. XXXII, 664.

3233. Der Oxaläther wurde schon von Bergman entdeckt, der ihn erhielt als er die Eigenschaften der Sauerkleesäure studirte und ein gewisses Quantum dieser Säure mit Alkohol destillirte. Er beobachtete in der Vorlage, nachdem die Destillation eine Zeitlang gedauert hatte, eine Flüssigkeit, die an der Retorte streifenartig sich kondensirte und aus welcher er durch Wasser ein schweres Oel präzipitirte, welches er beschrieb und das sich, seinem Verhalten nach, wesentlich vom gewöhnlichen Aether unterschied.

Später setzte Thénard die Existenz des Oxaläthers ganz außer Zweifel und stellte ihn dar, indem er ein Gemenge von Oxalsäure, Alkohol und Schwefelsäure destillirte, und zwar bei so niedriger Temperatur, daß der Aether in der Retorte blieb.

Die Zusammensetzung und die Haupteigenschaften dieses Körpers wurden von Boullay und mir in unserer Abhandlung über die Aetherarten näher bestimmt.

Man kann den Oxaläther auf verschiedene Weise bereiten. Da die Sauerkleesäure eine starke Säure ist, so besitzt sie nebst einigen andern Pflanzensäuren die Eigenschaft, einen Aether zu bilden, wenn sie mit Alkohol allein destillirt wird; allein das also erhaltene Aetherquantum ist nur sehr unbedeutend. Dagegen liefert das folgende Verfahren diesen Körper in reichlicher Menge.

Man destillirt 1 Theil Alkohol, 1 Th. Oxalsäure oder auch Sauerkleesalz mit 2 Th. Schwefelsäure. Anfangs geht Alkohol über, dann Schwefeläther, und endlich eine ölige Flüssigkeit, welche sich auf dem Boden der Vorlage ansammelt. Man kann die Destillation so weit treiben, daß die Retorte keinen Alkohol mehr enthält. Die letzten Produkte enthalten mehr Sauerkleeäther, und dieser stellt sich als ölige Flüssigkeit dar. Man muß ihn von dem darauf schwimmenden Alkohol scheiden und dann in ein mit Wasser gefülltes Glas gießen. Zuweilen schwimmt er auf dieser Flüssigkeit; allein in dem Maaße, als der damit gemengte Schwefeläther verdampft, fällt er in großen Tropfen auf den Boden des Gefäßes nieder. Giebt man nun entweder den Alkohol der Vorlage oder ein neues Quantum desselben in die Retorte, so erhält man beinahe ebensoviel Oxaläther als das erste Mal. Eine dritte Destillation würde noch etwas liefern, allein viel weniger. Nach Beendigung dieser Operation muß man die weingeistigen Produkte mit Wasser behandeln, wodurch Oxaläther abgeschieden wird, den man zu dem vorher gewonnenen giebt.

Der also bereitete Aether ist sehr sauer. Er enthält auch noch Wasser, Alkohol und Schwefeläther. Um ihn zu reinigen, läßt man ihn mit pulverisirter Bleiglätte so lange kochen, bis sein Siedepunkt auf 184° gestiegen ist, auf welchem Punkte er feststehen bleibt. Nimmt man diese Operation in einem Kolben mit kurzem Hals vor, so verflüchtigt sich das Wasser, der Schwefeläther und der Alkohol, die freie Säure aber bildet oxalsaures Blei, das sich gleich dem

heit der Substanz oder nach der Unvollkommenheit der
lytischen Methoden sehr verschieden.

Destillirt man das rohe Oel mit Chlorkalk oder
mit Salzsäure und Manganüberoxyd, so erhält man ein
dukt, das mehr neutralisirbar zu seyn scheint, das aber
leicht minder rein als das vorige ist. Gegen das Ende
ser Destillation erhält man immer eine weiße krystallisi
Substanz, die unter 100° schmilzt und offenbar eine neu
Sie enthält Chlor und löst sich nicht im Wasser auf.

Wenn man das Oel, die Säure und das Mangani
oxyd destillirt, so erhitzt sich das Gemenge von selbst; es
det sich eine dunkelgrüne Substanz, die sich auflöst.
zeigt sich Aufbrausen, die grüne Farbe verschwindet wieder
braune Flocken setzen sich ab. Die Temperatur steigert
dann bis zur Entzündung; ja sogar Explosion erfolgt, w
man nicht beides durch Abkühlung mit kaltem Wasser zu
meiden sucht.

Diese Erscheinungen verdienen näher untersucht zu w
den. Daß die nicht rektifizirte ölige Substanz wirklich m
rere verschiedene Produkte enthält, kann nicht bezwei
werden, denn wenn man sie im Marienbad mit Wasser
kohlensaurem Kalk destillirt, so geht eine Flüssigkeit üb
welche viel Essigäther enthält, den man davon durch Chl
calcium abscheiden kann. Die Erzeugung des Essigät
unter diesen Umständen wurde bereits von den meisten Che
kern beobachtet, welche sich mit diesem Gegenstand beschä
tigt haben.

Obschon ich dafür halte, daß das oben erwähnte
welches bei 100° kocht, eine konstante Zusammensetzung
hauptet, so befürchte ich doch, daß, wenn ich die in die
Beziehung erhaltenen Resultate bekannt mache, dieselben du
spätere Versuche korrigirt werden könnten. Ich bemerke h
nur, daß dieser Körper Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor u
Sauerstoff enthält, und daß der letztere selbst in beträchtlic
Menge darin ist, was die über diesen Gegenstand von d
Chemikern ausgesprochenen Ansichten wesentlich ändert.

Kapitel X.

Wirkung der Nitrate des Silbers und Quecksilbers auf den Alkohol; knallsaure Salze (Fulminates); Knallsäure (Acide fulminique).

Howard, Scherer Journ. V, 640. — Cruikshanks, Biblioth. britann. XIV, 65. — Berthollet, ebendas. XVIII, 259. — Fourcroy und Thenard, Journ. des mines No 70, 283. — Brugnatelli, Gehlen n. allg. Journ. d. Chem. I, 665. — Descotils, Gilb. Ann. XXVIII, 44. — Figuier, Ann. de Chim. LXIII, 104. — Wagenmann, Gilb. Ann. XXXI, 110. — Liebig, Buchner Repert. XII, 412. u. XV, 361. u. Pogg. Ann. XV, 565. — Gay-Lussac u. Liebig, Pogg. Ann. I, 87. u. Schweigg. J. XLI, 179. — Aubert; Pelissier u. Gay-Lussac, Pogg. Ann. XVII, 357. — Del Bue, Bereitung des Knallquecks. Ann. d. Pharm. X, 88.

3261. Bringt man die Nitrate des Silbers oder Quecksilbers mit Alkohol und Salpetersäure zusammen, so bilden sich in der Siedhitze eigenthümliche Silber- oder Quecksilbersalze, die man knallsaure Salze genannt hat. Diese enthalten eine besondere Säure, welche Knallsäure genannt wurde. Obgleich die Analyse lehrte, daß die Knallsäure durch Cyan und Sauerstoff repräsentirt wird, weshalb sie eine Art Cyansäure ist, so ist doch wünschenswerth, daß die Chemiker diesen Namen beibehalten, weil er an die schreckliche Gefahr erinnert, der man sowohl bei der Bereitung als bei Handhabung dieser Körper ausgesetzt ist, und die bereits so manches Opfes schon forderten.

Das Knallquecksilber wurde von Howard zuerst dargestellt, dessen schöne Untersuchungen über die Meteorsteine und die Raffinirung des Zuckers das Interesse der Naturforscher sowohl, als der Techniker so lebhaft in Anspruch nahmen.

Diese Körper waren früher nur unvollkommen analysirt worden, als Liebig zuerst darlegte, daß sie alle eine eigenthümliche Säure gemeinschaftlich enthalten, welche als die Ursache ihrer explodirenden Eigenschaft angesehen werden muß. Bald darauf haben Gay-Lussac und Liebig die Natur derselben durch sehr genaue Analysen näher bestimmt.

Es ergab sich daraus, daß die knallsauren Salze eine Säure enthalten, die nicht isolirt dargestellt werden kann, deren Zusammensetzung aber sich ausdrücken läßt durch

4 At. Kohlenstoff . .	153,04	35,5
2 At. Stickstoff . . .	177,02	41,1
1 At. Sauerstoff . .	100,00	23,4
	430,06	100,0

oder auch durch

2 At. Cyan . . .	330,06	76,6
1 At. Sauerstoff . .	100,00	23,4
	430,06	100,0

Diese Säure ist also isomerisch mit der eigentlichen Cyansäure, allein ihrem Verhalten nach ist sie gänzlich verschieden von dieser.

Bis jetzt waren alle Versuche zur Darstellung sowohl der reinen als der hydratischen Knallsäure vergebens. Wenn man sie aus ihren Verbindungen mit Basen abzuscheiden sucht, so vereinigen sich ihre Elemente in andern Verhältnissen, oder verbinden sich mit den Bestandtheilen des Wassers, um neue Produkte zu bilden. Die Sauerstoffsäuren verwandeln sie in Blausäure und Ammoniak, welches Resultat sich nicht erklären läßt, wenn man nicht die Bildung einer dritten sauerstoffhaltigen Verbindung annimmt, welche aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden ist. Die Wasserstoffsäuren liefern neue Säuren, welche aus Cyan und dem elektronegativen Bestandtheil der Wasserstoffsäure zusammengesetzt sind. So erzeugen z. B. die Chlor- und Jodwasserstoffsäure Blausäure und es bleibt in der Flüssigkeit ein neuer saurer Körper aufgelöst, welcher aus Chlor oder Jod, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht, dessen Verhalten aber bisher noch nicht näher untersucht worden ist. Der Schwefelwasserstoff erzeugt keine Blausäure, aber eine saure

Flüssigkeit, die ihrem Verhalten nach der Schwefelblausäure sehr ähnlich ist. Die meisten Versuche, die Knallsäure isolirt darzustellen, wurden mit knallsaurem Silber gemacht.

Behandelt man das Knallsilber mit einer Auflösung von Kali, Natron, Baryt oder Aetzkalk, so fällt die Hälfte des Silberoxydes nieder und man erhält ein leichter auflösliches Salz, in welchem das Alkali an die Stelle des gefällten Silberoxydes getreten ist. Die neue Verbindung ist ein Doppelsalz von Silber und der neuen Basis. Behandelt man sie mit Salpetersäure, so bemächtigt sich diese der stärksten Basis und es bildet sich ein Niederschlag von doppelt-knallsaurem Silber, welches wie das neutrale Salz explodiren kann. Diese Eigenschaft, saure Salze und Doppelsalze zu geben, besitzen die Verbindungen der Knallsäure mit den meisten Basen.

Erhitzt, stößt oder reibt man die knallsauren Salze, so zersetzen sie sich, indem sie gewaltsam explodiren und dadurch sehr gefährlich wirken können.

3262. Knallsaures Quecksilber. (Fulminate de mercure.) Man erhält es, indem man einen Theil reines Quecksilber in zwölf Theilen Salpetersäure von 38° oder 40° auflöst. Man giebt zur erkalteten Auflösung eilf Theile Alkohol von 0,85. Das Gemenge wird im Wasserbad erhitzt und kocht bald; man nimmt es vom Feuer, sobald die Flüssigkeit anfängt sich zu trüben. Das Kochen dauert nun fort und nimmt in dem Maaße zu, daß die Flüssigkeit selbst aus dem Gefäße steigen würde, wenn man nicht nach und nach Alkohol zugießen würde, und zwar so viel als bereits angewendet worden. Bei dieser Reaction entbindet sich eine Menge weißer und dicker Dämpfe, welche aus Salpetersäure, Alkohol und Salpeteräther bestehen; es entwickelt sich ferner Kohlensäure, Stickstoff und verschiedene Oxyde des Stickstoffs, wobei auch Quecksilberdämpfe mit fortgerissen werden. Sobald das Kochen gänzlich aufgehört hat, läßt man die Flüssigkeit erkalten; es setzt sich dann Knallquecksilber ab, welches man von der darüber stehenden Flüssigkeit dekantirt und auf ein Filter bringt. Es ist gelblich grau; um es von dem oft noch eingemegten Quecksilber zu trennen,

löst man es in kochendem Wasser auf und krystallisirt es mehreremal um; es bildet dann kleine dendritische weiße Krystalle, die Seidenglanz zeigen und sich weich anfühlen. Durch Abrauchen der sauren sowohl, als der von den verschiedenen Krystallisationen herrührenden Mutterlaugen erhält man noch ein neues Quantum dieses Salzes.

Das Knallquecksilber detonirt, wenn es bis auf 186° erhitzt wird oder einen heftigen Stoß erleidet, äußerst gewaltsam; ebenso bewirkt der elektrische Funke oder die Funken eines Feuerstahls die Detonation. Dasselbe erfolgt auch durch den blosen Kontakt mit konzentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Bei der Explosion entbindet sich Kohlensäure und Stickstoffgas, und wenn das Salz feucht ist, so entbindet sich auch etwas Ammoniak. Howard versuchte es als Schießpulver anzuwenden, aber die Explosion geht so schnell vor sich, daß der Flintenlauf zerreißt, ehe noch die Kugel hinausgeschleudert werden kann. Diese Erscheinung zeigt sich übrigens bei allen Knallpulvern.

Das Knallquecksilber hat die Formel $HgO, C^4 Az^2 O$ und ist demnach zusammengesetzt aus

4 At. Kohlenstoff	. .	153,04	8,6
2 At. Stickstoff	. .	177,02	9,8
2 At. Sauerstoff	. .	200,00	11,1
1 At. Quecksilber	. .	1265,80	70,5
		1795,86	100,0

Aus dieser Formel ergiebt sich, daß, wenn diese Substanz detonirt, sich nur zwei Volume Kohlensäure und zwei Volume Stickstoff erzeugen können. Zwei Atome Kohlenstoff müssen als Rückstand bleiben; das Quecksilber selbst geht dabei als Dampf vereinigt mit den Gasen fort.

Ein Gramm dieses knallsauren Salzes würde demnach 0,155 Kohlensäure oder Stickstoff, bei 0° und 0,76 Meter Barometerstand gemessen, geben. Im Explosionsmomente nehmen diese ausgedehnten Gase wenigstens den doppelten Raum ein. Der Quecksilberdampf, der ebenfalls Gas ist, bildet genau ein eben so großes Volum als die sich entbindenden permanenten Gase, demnach liefert also dieses knallsaure Salz

im Detonationsmomente ebenso viel Gas, als das Schießpulver, obschon nur die Hälfte davon permanentes Gas ist.

Da dieses knallsaure Salz die Basis der Zündhütchen bildet, so ist es nicht unwichtig, über die im Momente der Explosion stattfindende Reduktion des Quecksilbers Betrachtungen anzustellen. Wenn dieß für einzelne Jäger ohne Nachtheil ist, so muß es sich doch ganz anders bei einem Soldaten in der Linie verhalten, dessen Kleider ganz imprägnirt werden von dem Quecksilber, das vom Zündhütchen seines Nachbars herrührt.

Kocht man das Knallquecksilber mit Aetzkali oder einer alkalischen Erde, so zersetzt es sich, indem es die Hälfte seiner Basis abgiebt und Doppelsalze bildet, in welchen das Alkali das gefällte Quecksilberoxyd ersetzt.

Das kalihaltige Doppelsalz, dessen Bereitung nicht immer gelingt, setzt sich in gelben sternförmig gruppirten Krystallen ab, welche in der Hitze detoniren. Wird das krystallisirte Salz wieder aufgelöst, so krystallisirt es nicht mehr und die Flüssigkeit wird beim Erkalten milchig. Oft erhält man statt des krystallisirten Salzes ein gelbes Pulver, das nicht detonirt.

Man erhält ein ammoniakhaltiges Salz, indem man das knallsaure Quecksilber bei gelinder Wärme in Aetzammoniak auflöst. Während des Erkaltens setzt sich das Doppelsalz ab; es ist gelb, körnig und detonirt äußerst heftig. Läßt man das Gemenge kochen, so erhält man ein hellgelbes Pulver, welches nicht explodirt.

Die knallsauren Doppelsalze, welche Quecksilberoxyd enthalten, sind bis jetzt noch wenig untersucht worden. Wir werden länger bei den entsprechenden knallsauren Silbersalzen verweilen.

3263. Das knallsaure Quecksilber wird jetzt gewöhnlich zu den Zündhütchen genommen, wegen seiner leichten Entzündung, und besonders auch deshalb, weil es auf das Eisen gar nicht einwirkt, während andere früher versuchte detonirende Gemische dasselbe rosten machen.

Dieses knallsaure Salz detonirt leicht durch den Stoß des Eisens auf Eisen, minder leicht schon, wenn man mit

Eisen auf Bronze stößt, noch minder gut durch Schläge von Marmor auf Glas, Marmor auf Marmor oder Glas auf Glas. Uebrigens kann man sich noch sicher darauf verlassen, daß jeder Schlag die Explosion hervorruft. Schwierig gelingt es jedoch durch Eisen auf Blei und gar nicht mit Eisen auf Holz.

Auch durch Reiben entzündet es sich noch, allein die Stoffe reihen sich dann in anderer Ordnung aneinander. Es gelingt gut mit Holz auf Holz, dann mit Marmor auf Marmor und endlich mit Eisen auf Holz oder auf Marmor. Das krystallisirte knallsaure Salz detonirt leichter als das pulverisirte.

Mit fünf Prozenten Wasser befeuchtet, verliert das knallsaure Quecksilber viel von seiner Entzündlichkeit. Es detonirt jedoch durch den Stoß des Eisens gegen Eisen; allein es ist nur der gestoßene Antheil allein, welcher brennt; es erzeugt sich keine Flamme und die Entzündung verbreitet sich nicht bis zu den nächsten Theilen. Durch Reiben von Holz auf Holz wird derselbe Effect erzeugt. Wird es durch einen rothglühenden Körper entzündet, so verpufft es gleich dem Schießpulver, welches mit 15 Proz. Wasser angefeuchtet wird.

Mit zehn Proz. Wasser entzündet sich das knallsaure Salz noch schwieriger; es verschwindet aber durch den Stoß des Eisens auf Eisen, allein ohne Flamme und Geräusch.

Mit dreißig Prozent Wasser erleidet es nur höchst selten Detonation; sie findet nur zuweilen statt unter der hölzernen Reibkeule, wenn sie auf Marmor bewegt wird, worauf man bei Bereitung der Zündhütchen das knallsaure Salz reibt. Diese Detonation ist sehr beschränkt und kann selbst für den Arbeiter, der den Läufer in der Hand führt, nicht nachtheilig werden.

Wie früher schon erwähnt worden, das Knallquecksilber wirkt im Explosionsmomente auf alle in der Nähe befindlichen Körper als Bewegungsmittel von außerordentlicher Schnelligkeit. Die Pfriemen aus Gußstahl, mit denen man dieses Pulver in einigen Fabriken auf dem Boden der kupfernen Hütchen festpreßt, sind durch die von Zeit zu Zeit sich ereignenden Explosionen ganz gefurcht, obschon die Gase leicht

durch die im Pfriemen befindlichen Oeffnungen fortgehen können. Es würde sonach jede Waffe bald durch den Gebrauch eines ähnlichen Pulvers zerstört werden.

Wir lassen hier einige Resultate folgen, welche aus Versuchen hervorgegangen sind, die die Ausmittlung der Explosionseffecte dieses Knallpulvers zum Zwecke hatten.

30 Grammen desselben auf dem Boden eines Fasses entzündet, schlugen ein Loch hinein, das so groß wie das einer vierpfündigen Kanonenkugel war.

25 Grammen rissen ein auf die Erde gelegtes Brett in Stücken und wühlten ein Loch in die Erde.

25 Grammen, welche unter ein Faß ohne Boden gelegt wurden, rissen dasselbe bei der Detonation in Stücke.

Eine Vertiefung im Stahl von drei Kubickmillimeter Inhalt, deren Wände 3 Millimeter dick waren, wurden durch die Explosion des darin befindlichen Knallquecksilckers zersprengt.

25 Grammen Knallquecksilber, das an offner Luft detonirte, entzündete eine andere Portion, die sich in einer Entfernung von 5 Centimetern befand, dagegen detonirte eine zweite 12 Centimeter entfernt liegende Portion nicht.

Läßt man ein sogenanntes Lauffeuer von Knallquecksilber detoniren, das mit Schießpulver bedeckt ist, so wird dieses fortgeschleudert, ohne sich zu entzünden. Entzündet man dagegen das Pulver zuerst, so macht dieß bald das Knallquecksilber detoniren, welches letztere dann den Rest des Pulvers zerstreut, ohne ihm zur Verpuffung Zeit zu lassen. Diese Effecte beweisen, wie schnell das Knallquecksilber detonirt und geben eine Art von Maaßstab dafür.

Die durch die Explosion des Knallquecksilbers entwickelte Expansivkraft ist bedeutend größer als die des besten Pulvers. Man hat sich davon überzeugt, indem man unter einem hohlen Kupferstück Knallquecksilber explodiren ließ, wodurch dann jenes 15 bis 30 mal höher emporgeworfen wurde.

Diese verschiedenen Versuche erklären zur Genüge die furchtbaren Wirkungen dieser Explosionen, welche bereits mehrere Fabriken, die sich in Frankreich mit der Verfertigung

der Zündhütchen beschäftigen, zerstört haben. Einige Pfunde dieses Körpers können ein ganzes Fabrikgebäude vernichten. Man muß deshalb die Fabrikanten zwingen, die Werkstätten abzutheilen, so daß jeder Arbeiter getrennt von dem andern arbeitet; ferner muß dieselbe Vorsicht bei Aufbewahrung der fertigen Zündhütchen angewendet werden, welche stets nur in kleinen Portionen in abgesonderten Magazinen an einzelnen von einander abgeschiedenen Räumen niedergelegt werden sollten; diese Magazine müssen ganz entfernt von Wohnungen sich befinden. Andere Vorsichtsmaaßregeln müssen noch bei dem Transporte dieser Zündhütchen beobachtet werden, denn auch hierbei können noch die gefährlichsten Unfälle statt finden, wenn man nicht vorsichtig zu Werke geht.

3264. Das Knallquecksilber bildet stets die Hauptsubstanz der Zündhütchen; man wendet es theils rein, theils mit Pulverstaub, theils auch bloß mit Salpeter gemengt, an. Diese Zusätze haben den Zweck, die allzurasche Explosion etwas zu schwächen und die Zündhütchen mehr zur weitern Fortpflanzung der Entzündung geeignet zu machen. Man nimmt dann auf zehn Theile Knallquecksilber, höchstens sechs Theile Pulverstaub. Allein aus dem früher Gesagten ist klar, daß ein knallsaures Salz bei der Detonation die Hälfte seines Kohlenstoffs als Rückstand läßt, und daß sonach der Salpeter der einzige Bestandtheil des Pulvers ist, der eine nützliche Wirkung äußern kann, indem er zur Verbrennung dieser Kohle dient. Dieß mag der Grund seyn, der einige Fabrikanten bewogen hat, ihr Knallquecksilber mit Salpeter zu mengen. Andere dagegen verwerfen dieß und halten die Mischung für gefährlich, weil durch das Mengen beider Körper eine Reibung statt findet, welche die Explosion leicht verursachen kann.

Die gewöhnlichen Zündhütchen sind unter dem Namen Kupferzündhütchen (amorces à capsules) bekannt; sie enthalten ungefähr sechzehn Milligrammen Knallquecksilber. Es giebt außer diesen noch andere, welche man Zündpillen (amorces cirées) nennt; diese enthalten kleine Pillen, die aus unge-

ır drei und dreißig Milligrammen Knallquecksilber bestehen,
ȝ mit Wachs inkorporirt wird.

Aus einem Kilogramm Quecksilber erhält man durch
ȝ oben angegebene Verfahren ein Viertel Kilogramm Knall-
:cksilber, welches ungefähr 40,000 Kupferzündhütchen liefert.

Man läßt das Knallquecksilber sich absetzen, gießt die
ıtterlauge ab, wäscht es zwei bis dreimal durch Dekanti-
ı und läßt es dann trocknen. Da es zum Theil krystalli-
ch ist, so siebt man es in einigen Fabriken, um die Kry-
lle vom Pulver abzuscheiden; allein gerade diese Operation,
lche streng verboten werden sollte, ist oft Ursache der Ex-
sionen, welche so furchtbar wirken, denn es wurde bereits
:n bemerkt, daß das Knallquecksilber äußerst leicht durch
iben detonirt.

Am besten ist es, wenn man das Knallquecksilber, wie
erhalten wurde, in kleinen Mengen auf eine Marmortafel
t und mit dreißig Prozent Wasser befeuchtet; hierauf giebt
n den Pulverstaub oder den Salpeter hinzu und reibt
ı das Gemenge mit einem hölzernen Läufer, um einen
ei zu bilden, den man in die kupfernen Hütchen vertheilt *).

) Der gefälligen Mittheilung des Hrn. Wolf in Schweinfurth, der früher sich mit der Verfertigung der Zündhütchen im Großen beschäftigte, verdanken wir nachstehende ausführliche Notizen über die Fabrikation derselben.

Bereitung des Knallquecksilbers.

In einen geräumigen Glaskolben von 8—9 Maaß Inhalt werden auf 15 Loth Quecksilber 33/4 Pfd. reine salzsäurefreie Salpetersäure von 38—40° B. gethan und im Sandbad allmählig und zwar so lange erwärmt, bis die gänzliche Auflösung des Quecksilbers erfolgt ist. Sollte hierbei der Kolben zu heiß geworden seyn, so nimmt man ihn aus dem Sandbad und stellt ihn auf einen Strohkranz, damit er so weit abkühlt, daß man die Hand bequem an dem Boden desselben halten kann. Nun werden 3 Pfd. Weingeist von 0,85 sp. Gew. rasch in den Kolben gegossen und derselbe zurück in das Sandbad gebracht. Würde der Weingeist in die noch zu heiße Auflösung gegossen, so ist die Gasentwicklung zu rasch und die sich entwickelnden Dämpfe von Salpeteräther können sich sogar entzünden, wodurch leicht ein Zerspringen des Kolbens bewirkt wird. Nachdem der Weingeist zugegossen worden, fängt die Flüssigkeit zu kochen an; man wartet nun ab, bis die Dampfbläschen, welche anfangs vom Boden des Kolbens in der Mitte aufsteigen und zerplatzen, bis an den Rand des Kolbens sich hinziehen, und nimmt ihn dann aus dem Sandbad.

tet man dieses Moment, so wird man wenig oder gar kein
silber in der Masse erhalten, und sollte der erstere Fall wi
so ist die Ausbeute an Knallquecksilber wenigstens der ang
von metallischem Quecksilber gleich; im letztern Falle aber
15 Loth Metall, 16 bis 16 1/2 Loth knallsaures Salz. Wä
lange im Sandbad gelassen, so wird durch die fortgesetzt
Wärme das Knallquecksilber wieder in ein anderes Quecksilb
Der erhaltene krystallinische Niederschlag wird auf ein Fil
derholt ausgewaschen und im Schatten getrocknet.

Anfertigung der Masse zum Füllen der Zündhi

Auf 1 Pfund Knallquecksilber nimmt man 7 Loth g
schmolzenen fein gestoßenen Salpeter, 1 1/2 Loth fein pulv
und eine Auflösung von Benzoeharz, welche letztere man
2 Loth Benzoe und 1 1/4 Pfd. Weingeist bereitet hat. M
Gemenge, welches mit einer hinreichenden Quantität Benz
sen wird, auf einem Stein mittelst eines Läufers, wobei n
feucht ist, keine Gefahr läuft. Die geriebene Masse wird
hölzernen Spatel gekörnt und durch ein Haarsieb gesiebt,
form zu erhalten.

Verfertigung der Kupferhütchen

Ganz gleichmäßig dünngewalztes Kupferblech wird
Durchschneiders in runde Plättchen geschnitten und diese da
benpressen, welche sich durch eine halbe Drehung um zwei Z
eines Bunzen durch das Brett gedrückt und zu Schüsselch
dritte Schraubenpresse hat an dem Bunzen einen feinen R
Höhe angedreht, welche das Kupferhütchen erhalten soll und
selchen im Durchgehen durch das Brett mehr aus, währen
Ring es beim Durchgange abscheidet. Die nun fertigen K
den durch häufiges Umdrehen in einem Faß mit Seifenwa

umé nnd ein halbes Frankenstück *). Sobald das Sil-
: aufgelöst ist, gießt man die Flüssigkeit in 60 Grammen
kohol von 85° und erhitzt das Gemenge bis zum Ko-
n. Es trübt sich die Flüssigkeit bald und setzt knallsaures
lber ab. Man nimmt nun den Kolben vom Feuer und
ßt nach und nach noch 60 Grammen Weingeist hinzu, um
s Kochen etwas zu vermindern, welches nun von selbst
tgeht.

Sobald das Kochen endlich aufgehört hat, läßt man
Masse erkalten, bringt das Knallsilber auf ein Filter und
it es mit destillirtem Wasser aus, bis dieses nicht mehr sauer
girt. Das knallsaure Silber ist dann weiß und rein.
in breitet hierauf das Filter auf einem durch Wasserdampf
värmten Teller aus. In einigen Stunden ist das Salz
cken und wiegt nun ebenso viel als das angewandte Silber.

Das Knallsilber detonirt bei 100° nicht, ja selbst bei
° noch nicht; aber schon durch ganz schwaches Reiben
ischen zwei harten Körpern wird die Detonation bewirkt,

---

versehen ist. Durch die obere Platte sind 50 Löcher durchgebohrt, die etwas weiter sind als die Kupferhütchen; in diese Löcher werden die Hütchen geschüttet und fallen der Schwere halber größtentheils auf ihren Boden; diejenigen, welche noch mit dem Boden nach oben gekehrt seyn sollten, werden mit einem Federkiel, an dem gebrannter Kautschuck befestigt ist, leicht umgekehrt. 2.) Die Schüttmaschiene, ein messingenes Kästchen, dessen 2 Böden auch 50 ebenso große und ebenso weit von einander entfernte Löcher haben und zwischen welchen Böden sich ein dritter verschiebbarer mit 50 Löchern versehener Boden befindet, welcher, wenn er eingeschoben ist, genau auf die Löcher des obern Bodens paßt, so daß wenn diese sich mit Masse füllen, jener beim Zurückziehen die Masse in die 50 Hütchen fallen läßt, die im Löffel befindlich sind. 3.) Der Stifthalter, ein Messingstück, in dessen 50 Löchern die stählernen Stifte stecken, die die Masse in den Hütchen festpressen sollen: es müssen daher jene Stifte gerade in diese hineinpassen. 4.) Die Walzen, unter welchen der Löffel mit dem Stifthalter gebracht und durch Drehen derselben mittelst der Kurbel die Masse festgepreßt wird.

Da die Erfahrung lehrte, daß die Zündhütchen, in welchen die Masse unbedeckt auf dem Boden sich befindet, öfter versagten, indem sie feucht wurden, so vervollkommnete man sie in neuster Zeit in der Art, daß die Masse am Boden des Zündhütchens noch mit einem Käppchen von dünnem Kupferblech bedeckt wird, wodurch sie gegen den Zutritt der Feuchtigkeit geschützt ist.

A. u. E.

*) Ein halber Franken in Silber wiegt 2,50 Grm. und enthält 10 Prozent oder 0,250 Grm. Kupfer. A. u. E.

Die Dichtigkeit seines Dampfes wurde durch Versuch gleich 3,067 gefunden. Die Rechnung gibt:

16 Vol. Kohlenstoff	6.750
16 Vol. Wasserstoff	1.100
4 Vol. Sauerstoff	4.410
	12.260

Dividirt man diese Zahl durch 4, so erhält man 3,065, welche ganz mit der durch das Experiment erhaltenen Zahl übereinstimmt.

Der Essigäther wird unter mancherlei Umständen zufällig erzeugt. So hat man denselben z. B. in den Destillationsprodukten des Weinessigs und in denen der Gährung gefunden; daß er unter diesen Umständen vorhanden ist, läßt sich leicht erklären, weil nach Boullay der Essigäther sich in der Kälte schon durch den bloßen Kontakt des Alkohols mit der Essigsäure bildet. So oft man auf irgend eine Weise Alkohol in Essigsäure verwandelt oder vielmehr jedesmal, wenn Alkohol sich in Gegenwart eines oxydirenden Körpers befindet, nimmt man auch die Bildung einer gewissen Menge Essigäther wahr.

So enthält z. B. bei der Bereitung des Körpers, den ich unter dem Namen Chloralkoholöl beschrieben habe, der Alkohol zu einem gewissen Zeitpunkt eine große Menge Essigäther, der sich leicht von den übrigen Produkten scheiden läßt. Nach Löwig entsteht derselbe auch, wenn Brom auf Alkohol und auf Schwefeläther reagirt.

In den Apotheken, wo man alkoholische Auflösungen an offner Luft und bei verschiedenen oxydirenden Stoffen aufbewahrt, hat man seine Gegenwart sehr oft nachgewiesen. So hat Planche gezeigt, daß er sich in der Flüssigkeit bildet, welche aus salpetersaurem Kali, Campher und Alkohol zusammengesetzt ist.

Leitet man Kohlensäure in eine alkoholische Auflösung von essigsaurem Kali, so erzeugt sich doppeltkohlensaures Kali und Essigäther nach Pelouze, dem wir sehr interessante Beobachtungen über die gegenseitige Einwirkung der Säuren und Salze unter dem Einflusse verschiedener Auflösungsmittel verdanken. In dem erwähnten Falle zersetzt die

Eine kleine Portion dieses Salzes auf eine Spielkarte
racht, explodirt sehr stark, wenn man diese über Kerzen-
t erhitzt.

Ein bekanntes Spielzeug sind die Knallfidibus; ihre
rfertigung ist leicht. Mittelst einer Auflösung von Gummi
r Leim befestigt man an das Ende zweier Streifen aus
rkem Papier etwas grobes Glaspulver auf einer Fläche
n ungefähr einem Viertelszoll. Man streut nun etwas
allsilber auf die Papierstreifen, sowohl oberhalb der
elle, wo sich das Glaspulver befindet, als auf die mit
mmiwasser befeuchtete Stelle. Wenn sie trocken sind, so
mt man zwei davon, legt sie aufeinander, indem man die
reuten Stellen nach innen zukehrt, so daß sie einander sehr
e sind, ohne sich jedoch zu berühren. Man umgiebt nun
Ende jeder bestreuten Stelle mit einer dünnen Hülle, die
zusammenpreßt, ohne daß sie dieselbe aber hindert über
andern Streifen hin zu gleiten. Zieht man dann die bei-
Streifen nach entgegengesetzter Richtung, so detonirt
Pulver durch die entstehende Reibung.

Man verfertigt auch kleine Papiertütchen, in welche
n Glaspulver mit Knallsilber bringt; wirft man diese Tüt-
n gewaltsam auf die Erde oder tritt mit dem Fuße darauf,
erfolgt die Explosion. Diese Spielerei ist nicht ganz ge-
rlos und namentlich können durch den Transport dieses
ielzeugs leicht Explosionen entstehen; man darf deshalb
viele zusammenpacken.

Bei Untersuchungen, die man mit dem Knallsilber an-
lt, muß man jeder Zeit beachten, daß dieser Körper zwar
ht detonirt, wenn er nur bis 100 oder selbst bis 150° er-
t wird, daß er aber bei dem leisesten Stoße zwischen zwei
ten Körpern, sogar unter Wasser schon explodirt. Dem-
geachtet aber kann man ihn in einem Porzellanschälchen
t einem abgerundeten Kork oder mit dem Finger zerreiben,
nn er zuvor mit der 40fachen Gewichtsmenge Kupferoxyd
nengt worden ist. Dieses Gemenge detonirt nicht mehr,
nn es erhitzt wird; man kann also bei der Analyse des
allsilbers gerade so verfahren, als wenn es sich um irgend

hol von 60—80 Proz. Gehalt enthält, ein kleines Gestelle, auf welches man einige Linien über der Oberfläche der Flüssigkeit mehrere Uhrgläser setzt, welche schwach mit Wasser befeuchtetes Platinschwarz enthalten. Das Ganze wird mit einer Glasglocke bedeckt, welche oben offen ist; der untere Rand der Glocke steht auf der Untertasse, damit die sich verdichtenden Dämpfe an den Wänden herabrinnen und in den Alkohol fallen.

Man läßt diesen Apparat an einem nicht zu kühlen Orte so lange stehen, bis der Alkohol ganz sauer geworden. Nach Verlauf dieser Zeit destillirt man ihn über kohlensauren Kalk und giebt zu dem Destillationsprodukte Chlorkalkpulver, welches eine namhafte Menge Acetal abscheidet. Durch Rektifiziren über Chlorcalcium erhält man es rein.

Läßt man das Platinschwarz länger auf den Alkohol wirken, so verwandelt es ihn gänzlich in Essigsäure.

Bringt man Acetal mit einer weingeistigen Kalilösung zusammen, so erleidet dasselbe nur dann eine Veränderung, wenn es mit der Luft in Berührung ist: es absorbirt den Sauerstoff derselben und bildet eine braune Substanz.

Das Acetal im Kontakt mit Chlorcalcium macht dieses nur dann feucht, wenn es Alkohol enthält; so bald es jenes nicht mehr merklich befeuchtet, so zeigt es bei der Analyse einen Gehalt von

Kohlenstoff	59.7
Wasserstoff	11.3
Sauerstoff	29.0
	100.0

Dieß giebt die Formel $C^{16} H^{18} O^3$, die man auch in andere Formeln verwandeln kann, wie z. B. in $C^{32} H^{36} O^6$, aus der man wiederum die Formel $C^8 H^6 O^3 + C^{24} H^{24}, + H^6 O^3$ erhalten kann, wodurch ein dreifach basischer Essigäther ausgedrückt ist.

Ehe man eine solche Verbindung annehmen kann, müßte man sich erst die Gewißheit verschaffen, daß dieser Körper Essigsäure enthält, und daß sich unter dem Einflusse von Aetzalkalien aus demselben wieder Alkohol erzeugen kann; ferner daß die Dichtigkeit seines Dampfes mit dieser Formel über-

einstimmt, und daß sie sich beständig und mit jeder Art Alkohol bildet.

Noch giebt es viel zu thun, sowohl in Beziehung auf diesen Gegenstand als auch hinsichtlich der Produkte, welche durch die Reaction der Schwefelsäure auf den Alkohol unter dem Einflusse oxydirender Körper, wie z. B. des Manganüberoxyds, der Chromsäure ꝛc. erzeugt werden.

Benzoeäther.

Syn. Benzoenaphtha. Éther benzoique.

Scheele, dessen Opusc. II, 141. Thenard, Mém d'arcueil II, 8. Dumas und Boullay, Poggend. Ann. XII, 435. — Liebig und Wöhler ebendas. XXVI, 472.

3242. Die Entdeckung dieses Aethers verdanken wir Scheele, der ihn aus einem Gemenge von 1 Th. Benzoesäure, 3 Th. Alkohol und 1¼ Th. Salzsäure mittelst Destillation zuerst bereitete.

Thenard hat später folgendes Verfahren angegeben: Man läßt ein Gemisch aus 4 Alkohol, 1 Salzsäure und 2 Benzoesäure einige Zeit lang kochen. Sobald die Hälfte der Flüssigkeit überdestillirt ist, rekohobirt man und wiederholt dieselbe Operation zwei bis dreimal. Der größte Theil des Aethers befindet sich nun im Rückstand. Man scheidet ihn mittelst Wasser, indem man ihn wiederholt damit wäscht und größtentheils von seinem Säureüberschuß befreit. Läßt man ihn nun mit Massikot kochen, bis der Siedepunkt unverrückt derselbe bleibt und bis aller Säureüberschuß gesättigt ist, destillirt ihn dann vorsichtig, so erhält man diesen Aether vollkommen rein und farblos.

Durch dieses Verfahren wird fast alle angewandte Säure in Aether umgewandelt und es findet sich beinahe gar nichts mehr davon in der Vorlage, wenn die letzte Destillation gehörig geleitet worden ist.

Der also bereitete Benzoeäther kocht bei 209° C. Seine Dichtigkeit ist 1,0539 bei 10° C. und seine Spannkraft ist sehr schwach.

Der Benzoeäther wird ferner auch unter andern sehr merkwürdigen Umständen erzeugt, welche Liebig und Wöh-

ler kennen lehrten. Wenn man nämlich Chlorbenzoyl und Alkohol zusammenbringt, so erhitzt sich das Gemenge allmählich, und nach einigen Minuten wird es so heiß, daß die Flüssigkeit zu sieden anfängt und dicke Dämpfe von Salzsäure entwickelt. Gießt man nach beendigter Reaction Wasser hinzu, so scheidet sich ein ölartiger Körper ab, der schwerer als Wasser ist und aromatisch riecht. Wäscht man diesen mit Wasser und behandelt ihn mit Chlorcalcium, so erhält man ihn ganz rein vom Wasser, Alkohol und Säure, die ihn verunreinigen. Dieser Körper ist nun Benzoeäther, der mit den auf gewöhnlichem Wege erhaltenen ganz identisch ist.

Der Benzoeäther besteht aus

36 At. Kohlenstoff	1377,4	oder	72,40
20 At. Wasserstoff	125,0		6,57
4 At. Sauerstoff	400,0		21,03
	1902,4		100,00

und diese Zusammensetzung läßt sich ausdrücken durch die Formel $C^{28} H^{10} O^3, C^8 H^8, H^2 O$.

Die Bildung dieses Körpers aus Chlorbenzoyl und Alkohol ist, wie man aus folgenden Formeln ersieht, sehr leicht erklärlich:

$C^{28} H^{10} O^2 Ch^2$ (Chlorbenzoyl) $+ C^8 H^8 H^4 O^2$ (Alkohol) $=$ $C^{28} H^{10} O^3, C^8 H^8, H^2O$ (Benzoeäther), $+ Ch^2 H^2$ (Salzsäure.)

Bernsteinäther. (Ether succinique).

Felix D'arcet, Erdmann u. Schw. Seidel Journal, III, 212.

3243. Um diesen Aether zu erhalten, destillirt man ein Gemenge von 10 Th. Bernsteinsäure, 20 Th. Alkohol von 40° und 5 Th. konzentrirter Salzsäure und rekohobirt die in der Vorlage übergegangene Flüssigkeit vier bis fünfmal. Es bleibt zuletzt in der Retorte eine gelbliche Flüssigkeit von ölartiger Konsistenz, welche aus Alkohol, Wasser, Bernsteinsäure, Salzsäure und Bernsteinäther besteht. Man verdünnt dieselbe nun mit Wasser, wodurch sich der Aether in kleinen, gewöhnlich braunen Oeltropfen absetzt, die sich am Boden des Gefäßes ansammeln. Der also erhaltene Aether wird durch Dekantiren abgeschieden. In diesem Zustand ist er

weisen in dieser Beziehung auf die Beobachtungen, welche ay-Lussac und Liebig über diesen Gegenstand machten.

Gießt man Salzsäure nach und nach auf knallsaures lber, welches im Wasser zerrührt ist, so entbindet sich viel ausäure, allein man bemerkt in den Produkten weder Amniak noch Kohlensäure. Beobachtet man dabei ein ge-ues quantitatives Verhältniß und filtrirt dann, so hält die ssigkeit eine Säure zurück, welche Chlor, Kohlenstoff und ickstoff enthält. Sie schmeckt stechend, röthet die Farben) wirkt nicht auf die Silbersalze. Wird sie mit einer sis gesättigt, so färbt sie die Eisenoxydsalze dunkelroth. r Luft ausgesetzt oder erhitzt, liefert sie Ammoniak, wel-s sich mit der nicht veränderten Säure verbindet. Mit li verbunden und zur Trockne abgedampft, giebt es Ammo-k, kohlensaures Kali und Chlorkalium.

Die Jodwasserstoffsäure verhält sich ebenso damit; es bindet sich auch Blausäure und eine neue Säure wird ge-det, welche Jod enthält und die Eisenoxydsalze unmittel-: dunkelroth fällt.

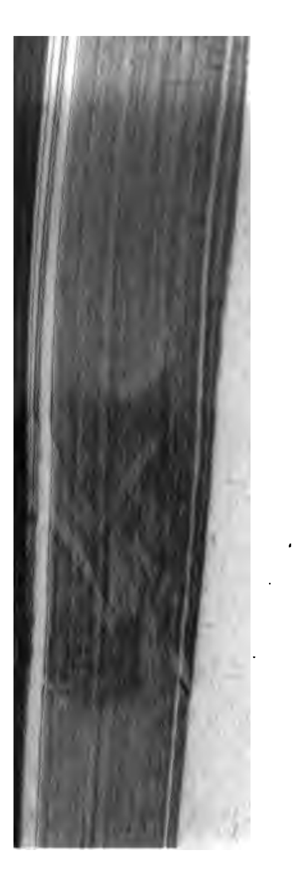
Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff durch Was-, welches Knallsilber aufgelöst enthält, so bildet er Schwe-silber und die Flüssigkeit hält eine neue Säure zurück, die hwefel als Bestandtheil hat, der in diesem Falle Atom für om den Sauerstoff der Knallsäure ersetzt.

Sie schmeckt süßlich und röthet sogleich die Eisenoxyd-ze. Durch Konzentriren wird sie nicht verändert, selbst ht in der Wärme. Mit Kali bildet sie ein neutrales Salz, lches man bis zur Trockne abrauchen kann, ohne daß es e Veränderung erleidet.

Die Fluorwasserstoffsäure wirkt nicht auf das Knallsilber.

Die Sauerkleesäure zersetzt das knallsaure Kupfer und lber. Es bildet sich Blausäure und Ammoniak. Die Schwe-säure liefert ähnliche Resultate.

Diese Thatsachen lehren uns zur Genüge, daß man rch ein noch gründlicheres Studium dieser neuen Säuren : Anordnung der Molekule der Knallsäure, worüber wir noch ht im Klaren sind, gewiß noch näher kennen lernen wird.



Salmiak, so erhält
hend aus einer Verb
von Chlorplatin, we
entzogen hat. Gieß
hinzu, so bildet diese
Doppelsalz, welches n

Man nimmt die
sie im Wasser auf un
trales Platinchlorür.
schlag von Chlorplatin
überschuß, der sich in d

Man filtrirt die Z
bindung von Chlorplati
oder ölbildendem Gas un
über die Zusammensetzun

Man dampft diese
einer Schale mit Schwe
Ende der Operation durc
ersetzt. Der zur Trockne
als hellgelbe gummiähnlic
sehen, die dem Lichte ausg
letzt schwarz wird.

Unterwirft man diesen
so erhält man Salzsäure, D
lisches Platin, wel

verweisen in dieser Beziehung auf die Beobachtungen, welche Gay-Lussac und Liebig über diesen Gegenstand machten.

Gießt man Salzsäure nach und nach auf knallsaures Silber, welches im Wasser zerrührt ist, so entbindet sich viel Blausäure, allein man bemerkt in den Produkten weder Ammoniak noch Kohlensäure. Beobachtet man dabei ein genaues quantitatives Verhältniß und filtrirt dann, so hält die Flüssigkeit eine Säure zurück, welche Chlor, Kohlenstoff und Stickstoff enthält. Sie schmeckt stechend, röthet die Farben und wirkt nicht auf die Silbersalze. Wird sie mit einer Basis gesättigt, so färbt sie die Eisenoxydsalze dunkelroth. Der Luft ausgesetzt oder erhitzt, liefert sie Ammoniak, welches sich mit der nicht veränderten Säure verbindet. Mit Kali verbunden und zur Trockne abgedampft, giebt es Ammoniak, kohlensaures Kali und Chlorkalium.

Die Jodwasserstoffsäure verhält sich ebenso damit; es entbindet sich auch Blausäure und eine neue Säure wird gebildet, welche Jod enthält und die Eisenoxydsalze unmittelbar dunkelroth fällt.

Leitet man einen Strom Schwefelwasserstoff durch Wasser, welches Knallsilber aufgelöst enthält, so bildet er Schwefelsilber und die Flüssigkeit hält eine neue Säure zurück, die Schwefel als Bestandtheil hat, der in diesem Falle Atom für Atom den Sauerstoff der Knallsäure ersetzt.

Sie schmeckt süßlich und röthet sogleich die Eisenoxydsalze. Durch Konzentriren wird sie nicht verändert, selbst nicht in der Wärme. Mit Kali bildet sie ein neutrales Salz, welches man bis zur Trockne abrauchen kann, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

Die Fluorwasserstoffsäure wirkt nicht auf das Knallsilber.

Die Sauerkleesäure zersetzt das knallsaure Kupfer und Silber. Es bildet sich Blausäure und Ammoniak. Die Schwefelsäure liefert ähnliche Resultate.

Diese Thatsachen lehren uns zur Genüge, daß man durch ein noch gründlicheres Studium dieser neuen Säuren die Anordnung der Molekule der Knallsäure, worüber wir noch nicht im Klaren sind, gewiß noch näher kennen lernen wird.

Kapitel XI.

Vierfach Kohlenwasserstoff, oder Wasserstoffkohlenstoff. (Hydrogène quadricarboné. s. carbure d'hydrogène).

3267. Wir erinnern hier nur an den schon oben (§ 492) beschriebenen Körper, dessen Kenntniß, seitdem durch keine neue Thatsache bereichert wurde. Da er aber mit dem Methylen und Doppeltkohlenwasserstoff isomerisch ist, und da diese drei Körper die folgende merkwürdige Reihe bilden:

1 At. Methylen . . . . $= C^4 H^4$ oder 4 Vol.
1 At. Doppelt-Kohlenwasserstoff $= C^8 H^8$ desgl.
1 At. Vierfach Kohlenwasserstoff $= C^{16} H^{16}$ desgl.

Da ferner der Letztere den beiden andern auch seinem Verhalten nach sehr ähnlich ist, so schien es mir nicht unwichtig zu seyn, die Aufmerksamkeit der Chemiker ganz besonders auf das Studium neuer Eigenschaften hinzulenken, welche man mit Grund an ihm vermuthen darf.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß dieser Körper außer dem Chlorid und sauren Sulphat, welche Faraday schon dargestellt hat, noch Aetherverbindungen entweder mit den Wasserstoffsäuren oder den Sauerstoffsäuren bildet.

Man wird sie leicht erhalten, wenn man das saure Sulphat auf die sich hierzu eignenden Salze wirken läßt. Derselbe Körper wird wahrscheinlich auch Salze bilden, welche den Sulphovinaten und den aus diesen abgeleiteten Salzen ähnlich sind. Endlich ist es vielleicht möglich, durch die Einwirkung des Wassers oder der hydratischen Basen im Ueberschuß aus den also erzeugten Aethern Hydrate dieses Wasserstoffkohlenstoffs herstellen zu können.

Wenn diese Reihe von Körpern, wie ich hoffe, wirklich aufgefunden wird, so wird gewiß die Vergleichung dieser drei isomerischen Kohlenwasserstoffe ein ganz neues Licht auf die wichtigsten noch unerklärten Gegenstände der Molekular-Chemie werfen.

Kapitel XII.

Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff (Bicarbure d'hydrogène) und seine Verbindungen.

Mitscherlich, Ann. de Chim. et Ph. LVI, 318. u. dessen Lehrbuch, Bd. I, 661 2te Aufl. Peligot, Ann. de Chim. et Ph. LV, 59. u. Erdmann u. Schweigg.-Seidels J. III, 16.

3268. Diesen Körper erhielt Faraday zuerst, indem er ihn von mehreren andern Kohlenwasserstoffen abschied, die bei der Bereitung des Leuchtgases aus fetten Oelen gewonnen werden, welche man durch Erhitzung zersetzt. (§. 649.) Von der Bereitung und den physikalischen und chemischen Eigenschaften dieser Kohlenwasserstoffe war bereits oben (§ 494) die Rede, weshalb ich nicht darauf zurück komme; hier sollen nur allein die Verbindungen betrachtet werden, welche der Doppeltwasserstoffkohlenstoff mit verschiedenen Körpern bilden kann, ähnlich dem Doppeltkohlenwasserstoff und Methylen.

Der Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff, den Mitscherlich Benzin nennt, verbindet sich mit der gewöhnlichen konzentrirten Schwefelsäure. Bringt man ihn aber mit wasserfreier Schwefelsäure in Kontakt, so bildet sich im Gegentheil mit der einen Hälfte der Säure eine Verbindung. Diese wirkt auf den Doppeltwasserstoffkohlenstoff, erzeugt Wasser, das sich mit der andern Hälfte der Säure vereinigt, welche nun, sobald sie wasserhaltig geworden, frei bleibt und nicht weiter auf ein größeres zugegebenes Quantum Doppeltwasserstoffkohlenstoff reagirt. Durch diese Reaction erzeugen sich nach Mitscherlich drei verschiedene Verbindungen. Von zweien kennen wir das Verhalten noch nicht; die dritte ist von Mitscherlich näher untersucht und Benzinschwefelsäure genannt worden.

Will man diese Säure rein darstellen, so bringt man rauchende Schwefelsäure in eine Flasche und gießt unter beständigem Schütteln Doppeltwasserstoffkohlenstoff hinein, so lange die Säure noch davon aufzunehmen scheint. Während dieser Operation kühlt man die Flasche von Zeit zu Zeit ab, weil sie durch die Reaction sich erhitzt. Hierauf giebt man Wasser zur Säure und filtrirt, denn durch Zusatz von Wasser scheidet sich eine kleine Menge unlöslicher Substanz ab, deren Eigenschaften noch nicht näher bekannt sind. Die filtrirte Säure wird nun mit kohlensaurem Baryt gesättigt, wodurch benzinschwefelsaurer Baryt erzeugt wird, den man aufs Neue abfiltrirt. Da man den benzinschwefelsauren Baryt nur in krystallinischen Krusten erhalten würde, so fällt man die Auflösung ganz genau mit schwefelsaurem Kupfer, trennt den zu Boden fallenden Baryt, dampft ab bis zur beginnenden Krystallisation. Das benzinschwefelsaure Kupfer erhält man in schönen Krystallen.

Auf gleiche Weise kann man die Benzinsulphate von Zink, Eisen, Silber, Kali, Natron, Ammoniak und mehrerer anderer Basen bereiten und krystallisiren lassen.

Um die Säure isolirt darzustellen, zersetzt man das im Wasser aufgelöste Kupfersalz durch Schwefelwasserstoff. Die filtrirte Flüssigkeit wird hierauf bis zur Syrupkonsistenz abgedampft und giebt nun krystallinische Benzinschwefelsäure, die einer etwas höheren Temperatur nicht widerstehen kann.

Die Zusammensetzung dieser Säure wurde aus der Analyse des bei 180° getrockneten benzinschwefelsauren Kupfers gefunden. Sie wird, wie sie in den wasserfreien Salzen existirt, durch die Formel

$$C^{24} H^{10} S^2 O^5$$

ausgedrückt.

Aus dieser Analyse ergiebt sich, daß bei Entstehung dieser Säure zwei Atome Wasserstoff aus dem Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff sich mit einem Atom Sauerstoff aus der Schwefelsäure zu Wasser verbinden, welches aus der Verbindung tritt. Der Kontakt einer wasserfreien Säure mit Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff erzeugte also einen Körper, welcher zur Familie des Oxamides zu gehören scheint;



denn dieser Wasserstoffkohlenstoff verliert wie das Ammoniak Wasserstoff bei dieser Reaction, während zugleich die Schwefelsäure und die Sauerkleesäure, die zur Wasserbildung nöthige Sauerstoffmenge verlieren.

Nichts destoweniger aber muß man hier einen wesentlichen Unterschied machen, denn im Oxamid oder Benzamid sind die Mengen der zur Reaction gelangenden Säure und Basis von der Art, daß sich Neutralsalze bilden, indem sie der erzeugten Verbindung ein Atom Wasser abgeben. Auch können diese Körper sich nicht mit den Basen verbinden.

In der Benzinschwefelsäure würde die Zugabe von Wasser, angenommen daß dadurch die Zersetzung dieser Substanz bewirkt werden könnte, ein neues saures Salz erzeugen, so daß man wieder ein Atom Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff gegen je zwei Atome Schwefelsäure erzeugen würde. Dieser Umstand erklärt die sauren Eigenschaften dieses Körpers und die Fähigkeit desselben, sich mit den Basen zu verbinden. Die Aehnlichkeit in der Zusammensetzung giebt Veranlassung die Aspartsäure und das Succinamid in diese letztere Klasse von Amiden neben die Benzinschwefelsäure zu stellen.

Benzinschwefelsaure Salze. (Benzosulfates.) Das benzinschwefelsaure Kupfer ist das einzige näher untersuchte Salz dieser Klasse; es bildet große Krystalle und besteht im wasserfreien Zustande aus

C^{24}	38,58
H^{10}	2,62
S^2	16,93
O^5	21,03
CuO	20,84
	100,00

Verbindung des Chlors mit Doppelt-Wasserstoffkohlenstoff.

3269. Gießt man ein kleines Quantum Doppel-Wasserstoffkohlenstoff in eine mit trocknem oder feuchtem Chlorgas gefüllte Flasche und stellt diese an einen dunkeln Ort, so scheinen die Stoffe nicht aufeinander zu wirken. Setzt man aber die Flasche den Sonnenstrahlen aus, so sieht man

stoff spielt, so braucht man nur vier Volume dieses Körpers zu nehmen, um das chemische Aequivalent desselben zu bekommen. Diese Substanz ist demnach zusammengesetzt aus

40 At. Kohlenstoff	. . 1530,40	oder	93.9
16 At. Wasserstoff	. . 100.00		6.1
1 At. Naphthalin	. . 1630,40		100.0

Ueber die Bildung des Naphthalins wurden mehrere Versuche angestellt.

Als Reichenbach Steinkohle bei gelindem Feuer destillirte, konnte er kein Naphthalin in den erhaltenen Produkten finden. Der Holztheer, so wie auch das brenzliche Oel, das man bei Destillation thierischer Stoffe erhält, lieferten ihm ebenfalls kein Naphthalin. Dagegen gaben alle diejenigen Körper Naphthalin, welche bis zur Rothglut erhitzt worden. Er glaubt deshalb, daß selbst der Alkohol diese Substanz liefern dürfte, wenn man ihn im Feuer zersetzen würde, so wie überhaupt alle organischen Körper, wenn sie der Rothglut ausgesetzt werden. Auch im Kienruß fand Reichenbach Naphthalin.

Laurent suchte die Bereitung desselben zu vereinfachen. Er beobachtete, daß der etwas alt gewordene Steinkohlentheer schon bei einfacher Destillation Naphthalin liefert. Zu dem Ende läßt man den Theer an der Luft so lange kochen, bis er sein Wasser abgegeben hat, dann destillirt man ihn aus einer mit Vorstoß versehenen Retorte, die eine gläserne Vorlage hat.

Das erste Produkt ist ein gelbliches Oel, welches an der Luft schwarz wird und viel Naphthalin absetzt, wenn man es bis 10 oder 12° unter Null abkühlt.

Das Zweite, welches mehr Naphthalin enthält, erstarrt von selbst.

Das dritte Produkt ist klebrig, orangefarben und sehr reich an Paranaphthalin.

Das Letzte enthält außerdem eine noch wenig untersuchte Substanz, welche Realgarfarbe hat, schmelzbar ist und schon von Colin und Robiquet bei der Destillation des Bernsteinäthers beobachtet worden ist.

Dieses anfangs erhaltene Oel liefert das Naphthalin. Es muß langsam wiederholt destillirt und die letzten Pro-



lte abgesondert aufgefangen werden, welche beim Erkalten
phthalin in beträchtlicher Menge liefern. Um dieses zu
nigen, braucht man es nur zweimal in Alkohol aufzulösen
d die Krystalle jedesmal zwischen Leinwand auszudrücken.
Laurent bemerkt ferner noch, daß wenn das naphtha-
haltige Oel einige Zeit der Einwirkung des Chlors ausge-
t wird, noch mehr als zuvor von demselben liefert; ohne
eifel verändert also das Chlor eines der Oele, welche das
phthalin aufgelöst erhalten.

Wirkung des Broms auf das Naphthalin.

3271. Gießt man einige Tropfen Brom auf das Naph-
lin, so findet augenblicklich eine sehr lebhafte Reaction
tt, das Gemenge erwärmt sich, es entbindet sich Bromwas-
stoffsäure und ein öliges Produkt entsteht, welches nach
urent ungefähr enthält:

		Durch den Versuch gefunden
40 At. Kohlenstoff . .	49,6	50,9
13 At. Wasserstoff . .	2,6	2,9
3 At. Brom . . .	47,8	46,2
	100,0	100,0

Dieses Oel ist offenbar ein Gemenge oder vielleicht
e Verbindung von zwei Körpern und sollte zur Formel
$H^{14} Br^{2} + C^{40} H^{12} Br^{4}$ haben. Die erste dieser Ver-
dungen ist noch nicht für sich allein dargestellt worden;
egen erhält man die zweite auf verschiedene Art leicht
und krystallisirt, besonders wenn man das erwähnte
l destillirt. Man erhält Bromwasserstoffsäure, ein brom-
tiges Oel, Kohle und gegen das Ende der Destillation
Krystalle der erwähnten Verbindung.

Diese Krystalle bilden sich noch leichter, wenn man
om im Ueberschuße nach und nach auf Naphthalin einwir-
läßt. Es findet ein starkes Aufbrausen statt, welches
Bromwasserstoffsäure herrührt, die sich entwickelt; die
angs flüssig gewordene Masse erstarrt später. Löst man
ses Produkt in Alkohol auf und läßt es nachher krystalli-
n, so erhält man prismatische sechsseitige Nadeln. Nach-
es also gereinigt worden, ist es weiß, geruchlos, im

Wasser unlöslich, verflüchtigt sich unzersetzt und schmilzt bei 59°, indem es beim Erkalten wieder erstarrt.

Im Alkohol und Aether ist es sehr auflöslich. Erhitzt man es auf Platinblech, so verbrennt es mit rußender Flamme, verlischt aber wieder, sobald man die darunter befindliche Lampe wegnimmt. Die Salpetersäure greift es in der Kälte nicht an, aber in der Siedhitze verändert sie es. Die Schwefelsäure wirkt nur schwach darauf ein, schwärzt es aber, wenn es damit gekocht wird. Mit Kalium gelinde erhitzt, zersetzt es dieses nach und nach, bildet Bromkalium und wahrscheinlich einen neuen Wasserstoffkohlenstoff. Bei sehr rascher Erhitzung wirkt das Kalium ganz zerstörend, wenn die Temperatur bis zur Rothglut steigt; dabei setzt sich Kohle ab.

Bei gelinder Erhitzung löst sich der Schwefel in diesem Körper auf, in höherer Temperatur zersetzt es derselbe.

Diese Verbindung enthält

40 At. Kohlenstoff .	42,9
12 At. Wasserstoff .	2,1
4 At. Brom . . .	55,0
	100,0

Chlor wirkt in der Kälte nicht auf diesen Körper; in der Wärme aber treibt es die 4 Atome Brom und 4 At. Wasserstoff aus, um eine krystallinische Verbindung von $C^{40} H^8 Ch^8$ zu bilden, die weiter unten erwähnt werden wird.

Es scheint also, daß das Brom wenigstens zwei Verbindungen mit dem Naphthalin bilden kann, und beide entstehen nach den oben angedeuteten Regeln der Substitution. Man hat demnach

$$C^{40} H^{16} + Br^8 = C^{40} H^{12} Br^4 + H^4 Br^4$$
$$C^{40} H^{16} + Br^6 = C^{40} H^{13} Br^3 + H^3 Br^3$$

Aus der Einwirkung des Chlors auf das Naphthalin werden wir sehen, daß ein gründlicheres Studium der Bromverbindungen zu noch verwickelteren Resultaten führen könnte.

Wirkung des Chlors auf das Naphthalin.

Laurent, Pogg. Ann. XXIX, 77.

3272. Chloronaphthalose. (Chloronaphtalose.) Läßt man Chlor auf das Naphthalin einwirken, so wird es flüssig, erhitzt sich und Salzsäure wird frei.

fortnimmt und das Jodoform rein zurückläßt. Löst man dieses in kochendem Alkohol auf, so krystallisirt es beim Erkalten.

Wird das Jodoform mit einer Kaliauflösung erhitzt, so schmilzt es und scheint während des Kochens sich theilweise zu verflüchtigen. Die Flüssigkeit enthält viel Jodkalium und ameisensaures Kali.

Erhitzt man das Jodoform in einer krumm gebogenen Glasglocke, die zur Hälfte mit trocknem und reinem Stickstoff gefüllt ist, mit etwas Kalium, so schmilzt dieses, erglüht und bewirkt eine gewaltsame Explosion.

Die Resultate der Analyse geben die folgende Formel:

C^4	=	153,04	oder	3,12
H^2	=	12,50		0,26
J^6	=	4738,50		96,62
		4904,04		100,00

Chloral. (Chloral).

Liebig, Ann. de Ch. et Ph. IL, 146. und Poggend. Ann. XXIII, 444. u. XXIV, 252. J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. LVI, 113. u. Ann. der Pharm. XVI, 164.

3254. Chloral nennt Liebig ein Produkt, welches durch die Einwirkung des Chlors auf den Alkohol entsteht und dessen Name so gewählt wurde, um an beide Stoffe zugleich zu erinnern.

Diese Verbindung ist eine klare und farblose Flüssigkeit, die sich fettig anfühlt und auf Papier gleich fetten Oelen, Flecken erzeugt; allein diese Flecken verschwinden in kurzer Zeit wieder.

Seine Dichtigkeit bei 18° ist 1,502. Bei 94° C. siedet es und destillirt unverändert über. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist ungefähr 5,0.

Das Chloral hat einen durchdringenden Geruch und reizt zu Thränen. Sein Geschmack ist ganz indifferent oder etwas fettig. Im wasserfreien Zustand ist es sehr ätzend, besonders wenn die Haut den siedenheißen Dämpfen ausgesetzt ist. Im Wasser löst es sich reichlich und ohne einen Rückstand zu hinterlassen, auf. Läßt man einige Tropfen dieses Körpers in Wasser fallen, so fällt er sogleich zu Bo-

in eine Retorte mit einer starken Auflösung von Aetzkali in Alkohol und erwärmt gelinde, indem man den in die Vorlage übergehenden Alkohol mehrere Male rekohobirt. Gießt man etwas Wasser auf den Rückstand, so bemächtigt sich dieses des Kaliüberschusses und des Chlorkaliums; es setzt sich ein Oel ab, das man aufs Neue durch eine Kalilösung in Alkohol auf gleiche Weise behandelt. Man fällt es endlich durch Wasser und dekantirt es. Nach einigen Stunden erstarrt es zu einer weißen perlmutterglänzenden Masse, welche schmelzbar und flüchtig ist und durch Sublimation krystallinisch erhalten werden kann: es ist diese das Chlornaphthalès. Sollte es noch nicht ganz rein seyn, so krystallisirt man es in Alkohol oder Aether um, indem man die Auflösungen einer Kälte von einigen Graden unter Null aussetzt.

Wenn es rein ist, so schmilzt es bei 28 bis 30°, kann aber lange, selbst bei niedriger Temperatur noch flüssig bleiben. Es ist geruchlos, im Alkohol und Aether auflöslich. Die Säuren, das Kalium, die Alkalien wirken darauf wie auf das vorhergehende Produkt ein. Es scheint zu bestehen aus:

40 At. Kohlenstoff	.	61,4
12 At. Wasserstoff	.	3,0
4 At. Chlor . .	.	35,6
		100,0

und ist sonach das Produkt der Reaction:

$$C^{40} H^{16} + Ch^{8} = C^{40} H^{12} Ch^{4} + H^{8} Ch^{8}$$

was ganz mit der Theorie der Substitutionen übereinstimmt.

Man kann auch eine der vorigen ähnliche oder isomerische Substanz mittelst desselben Produktes erhalten, nämlich aus dem Körper, welcher erstarrt, wenn man das Naphthalin mit Chlor behandelt. Allein anstatt nachher Kali darauf einwirken zu lassen, zersetzt man es durch eine langsame Destillation; es entbindet sich Salzsäure, etwas Kohle bleibt zurück und in der Vorlage erhält man ein neues, mit einem Oel gemengtes Produkt. Da ein Theil der, der Destillation unterworfenen, Substanz sich verflüchtigt hat, so muß man das Gemenge einer neuen Destillation unterwerfen. Preßt man das zuletzt erhaltene Produkt zwischen Papier aus, und läßt es

bis zum Siedepunkt des Wassers, so zersetzen diese Oxyde das Chloral sogleich.

Läßt man Chloraldämpfe über erhitzten wasserfreien Kalk oder Baryt streichen, so erglühen diese Basen. Es entbindet sich Kohlenoxyd und ein mit leichter Kohle innig gemengtes Chlormetall bildet sich. Sehr oft ereignet es sich, daß, während man das Chloral über Baryt oder Kalk rectifizirt, in dem Augenblick, wo die Flüssigkeit den Rückstand nicht mehr bedeckt, die ganze Masse sich bis zum Rothglühen erhitzt und lange in diesem glühenden Zustand beharrt. Man erhält dann als Rückstand viel Chlorbarium oder Chlorcalcium gemengt mit einer braunen Substanz. Bei der Destillation geht ein gefärbtes Oel über, welches nichts anderes als Chloral ist.

Streicht Chloraldampf über rothglühendes Eisen oder Kupfer hin, so werden diese in Chlormetalle verwandelt. Man findet sie bedeckt mit einer Schicht einer glänzenden porösen Kohle.

Obgleich die alkalischen Basen im wasserfreien Zustand das Chloral nur mit Hilfe der Wärme zersetzen und zwar erst dann, wenn sie auf seinen Dampf einwirken, so reagiren sie doch bei Mitanwesenheit der Wassers ganz anders.

Diese alkalischen Basen zersetzen entweder als Hydrate oder als Auflösungen das Chloral äußerst leicht unter Wärmeentbindung. Bei dieser Zersetzung bemerkt man weder eine Farbenveränderung, noch eine Gasentbindung. Es bildet sich Chloroform, das sich abscheidet, ein ameisensaures Salz, das sich auflöst, und zugleich etwas Chlormetall, das von der Zersetzung einer Portion von Chloroform herrührt.

Die Salpetersäure scheint selbst in der Wärme nicht auf dasselbe zu wirken. Man kann es im Chlorgas kochen lassen, oder es in einer mit Chlor gefüllten Flasche dem Sonnenlichte aussetzen, ohne daß es sich verändert. Es färbt sich nur gelb, sobald es mit diesem Gase in Berührung kommt, indem es etwas von demselben absorbirt.

3255. Am sichersten erhält man das reine Chloral, wenn man trocknes Chlor auf absoluten Alkohol einwirken läßt. Man begreift leicht, welche Vorsicht man hiebei an-

man dieses im Aether auf, so kann man es in blättrige rhomboidale Krystalle verwandeln. Es besitzt einen sehr starken Geruch.

Diese Verbindung schmilzt bei ungefähr 160°, läßt sich nicht unverändert destilliren, verflüchtigt sich aber in einer offnen Röhre ohne eine Zersetzung zu erleiden. Im Wasser ist es unlöslich, im Alkohol wenig löslich, dagegen auflöslicher im Schwefeläther. Die kochende Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen es. Das Kali entzieht ihm Salzsäure; durch Kalium wird es gänzlich zersetzt.

Es besteht aus:

40 At. Kohlenstoff .	45,0
16 At. Wasserstoff .	2,9
8 At. Chlor	52,1
	100,0

Da diese Chlorverbindung, wenn sie mit Kali destillirt wird, sich unter Verlust von $H^4 Ch^4$ in $C^{40} H^{12} Ch^4$ verwandelt, so ist klar, daß man sie als eine Verbindung von Salzsäure und Naphthales betrachten kann. Man kann sonach die beiden Formeln

$$C^{40} H^{16} Ch^8 = C^{40} H^{12} Ch^4 + H^4 Ch^4$$

annehmen. Die letztere stimmt besser mit den Gesammterscheinungen überein. Sie bietet noch den Vortheil dar, daß man sich auf eine sehr einfache Weise von der Zusammensetzung des liquiden Produktes Rechenschaft geben kann, welches sich stets bildet, wenn das Chlor auf das Naphthalin zu reagiren beginnt. Dieses Produkt ist sehr schwierig vom vorigen oder vom nicht angegriffenen Naphthalin ganz rein abzuscheiden. Löst man es jedoch im Aether auf, so bleibt der größere Theil des festen Chlorids zurück; erhält man es dann einige Stunden lang in einer Temperatur von 60°, so verliert es sein Naphthalin zum Theil. Löst man es im Alkohol auf und läßt es wieder daraus absetzen, so bemerkt man, daß das feste Chlorid zuerst niederfallen will, dann kommt das ölige Chlorid und zuletzt das Naphthalin. Wird es auf diese Weise wiederholt gehörig behandelt, so erhält man ein hinreichend reines Produkt. Das also gereinigte Chlorid enthält:

40 At. Kohlenstoff .	60,9
16 At. Wasserstoff .	3,9
4 Chlor	35,2
	100.0

Diese Zusammensetzung läßt sich auch gleich gut durch $C^{40} H^{14} Ch^2 + H^2 Ch^2$ ausdrücken. Es steht daher zu vermuthen, daß man durch die Behandlung dieses Produktes mit Kali die Verbindung $C^{40} H^{14} Ch^2$ erhalten würde.

Zum Schlusse wollen wir übrigens bemerken, daß hinsichtlich der Analyse dieser beiden letzten Körper noch ein Zweifel sich aufdrängt, denn die Formel giebt etwas mehr Wasserstoff an, als bei der Analyse gefunden wurde. Da die noch nicht bekannt gemachte Arbeit Laurent's, aus der wir alle diese Thatsachen entnehmen, zeigt, daß das Naphthalin so viele Verbindungen zu bilden fähig ist, so liegt darin eine Aufforderung, die Wirkung des Chlors auf andere Kohlenwasserstoffe gründlich zu studiren.

Schwefelnaphthalinsäure. (Acide sulphonaphtalique).

Faraday, Ann. de Chim. et Ph. XXXIV, 164. Poggend. Ann. VII, 104. XV, 295. u. XXIII, 302. — Liebig u. Wöhler, ebendas. XXIV, 169.

3274. Diese Säure wurde von Faraday entdeckt. Um sie zu bereiten, bringt man gleiche Theile Naphthalin und Schwefelsäure in einen Kolben; man erhitzt gelinde bis die Masse flüssig wird und schüttelt nun eine halbe Stunde lang um. Nach dem Erkalten behandelt man die Masse mit Wasser, welches sich der Schwefelnaphthalinsäure bemächtigt. Die Auflösung wird hierauf filtrirt und durch kohlensauren Baryt neutralisirt. Man erhält so ein leicht lösliches Barytsalz und einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt nebst einem andern wenig löslichen Barytsalz. Filtrirt man die Flüssigkeit und süßt den Rückstand mit kochendem Wasser aus, so wird dieses letztere Salz endlich wieder aufgelöst.

Um die Säure zu erhalten, welche das in der Kälte lösliche Barytsalz konstituirt, giebt man zur Auflösung desselben

gerade so viel Schwefelsäure als zur Fällung des Barytsalzes erforderlich ist, und konzentrirt dann die filtrirte Flüssigkeit unter dem Rezipienten der Luftpumpe über einem Gefäße mit Schwefelsäure.

Die Schwefelnaphthalinsäure ist eine farblose krystallinische harte und spröde Masse, welche keinen Geruch hat, aber bitterlich sauer hintennach metallisch schmeckt. Sie schmilzt noch unter 100° und krystallisirt wieder beim Erkalten.

In einem Destillirapparat noch stärker erhitzt, färbt sie sich roth, giebt Wasser und Schwefelsäure. Steigert man die Temperatur noch weiter, so wird die Säure braun und giebt etwas unverändertes Naphthalin; zuletzt färbt sie sich schwarz und entbindet etwas schweflichte Säure und Naphthalin; allein der kohlige Rückstand, wenn gleich er bis zur Rothglut erhitzt wird, enthält noch immer Schwefelnaphthalinsäure, welche man mittelst Wasser ausziehen kann.

Im Kontakte mit der Luft erhitzt, entzündet sich die krystallisirte Säure und brennt mit rußender Flamme. Sie ist sehr zerfließlich und löst sich in allen Verhältnissen im Wasser auf. Auch im Alkohol, Terpentinöl und Olivenöl löst sie sich auf.

3275. Schwefelnaphthalinsaure Salze (Sulphonaphtalates.) Sie sind alle im Wasser löslich und die meisten lösen sich auch im Alkohol auf. Sie haben einen bittern fast metallischen Geschmack, entzünden sich leicht und brennen mit Flamme. Erhitzt, verlieren sie ihr Krystallisationswasser, liefern dann Naphthalin und zuletzt schweflichte Säure und Kohlensäure; in der Retorte bleibt eine Kohlenmasse zurück, welche ein Sulphat oder ein Schwefelmetall enthält, je nach der Natur der Basis und der zur Zersetzung des Salzes angewandten Temperatur.

Man kann diese Salze auch aus nicht gereinigter Säure bereiten; man braucht dann nur die Säure mit der Basis zu sättigen, dann zur Trockne abzudampfen und den Rückstand durch Alkohol zu behandeln, der das schwefelnaphthalinsaure Salz auflöst und das Sulphat zurückläßt.

Schwefelnaphthalinsaures Kali. Es krystallisirt in zarten perlmutterglänzenden und fettig anzufühlenden Na-

deln. An der Luft verändert es sich nicht, ist wenig löslich im Wasser und erleidet durch Kochen seiner Auflösung keine Veränderung. Während des Abdampfens effloreszirt es über den Rand des Gefäßes heraus.

Schwefelnaphthalinsaures Kali. Es gleicht dem vorhergehenden; sein metallischer Geschmack aber ist noch ausgezeichneter als der anderer schwefelnaphthalinsaurer Salze oder selbst als der der Säure.

Schwefelnaphthalinsaures Ammoniak. Es krystallisirt in zarten, an der Luft unveränderlichen Nadeln; während des Abdampfens wird es sauer; erhitzt man es, so geräth es in Fluß, verkohlt und entzündet sich und hinterläßt nach dem Verbrennen eine Kohle, welche saures schwefelsaures Ammoniak enthält.

Schwefelnaphthalinsaurer Baryt. Es existiren, wie bereits oben erwähnt worden, zwei Barytsalze. Das leicht lösliche krystallisirt durch freiwilliges Verdunsten in äußerst feinen Nadeln; durch Erkalten einer heißen Auflösung erstarrt es zu einer körnigen weichen Masse. An der Luft ist es unveränderlich; erhitzt man es aber, so entzündet es sich und brennt mit heller rußender Flamme. Bei der Destillation gibt es kein Wasser und kann bis auf 260° erhitzt werden, ohne sich zu verändern. Steigert man die Temperatur noch höher, so sublimirt sich anfangs etwas Naphthalin, dann eine theerartige Substanz, begleitet von Kohlensäure und schweflichter Säure und es bleibt in der Retorte schwefelsaurer Baryt, Schwefelbarium nebst Kohle zurück. Im Wasser und im Alkohol löst es sich leicht auf, ist aber im Aether unlöslich. Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein, ebenso wenig wie Königswasser von mittlerer Stärke.

Faraday, Liebig und Wöhler haben dieses Salz analysirt und folgende Resultate erhalten.

	Faraday.	Liebig u. Wöhler.
Baryt	27,57	26,58
Schwefelsäure .	30,17	27,84
Kohlenstoff . .	41,90	43,40
Wasserstoff . .	2,87	2,86
	102,51	100,68

Wahrscheinlich ist die Schwefelnaphthalinsäure der Benzinschwefelsäure ähnlich und hat die Formel $C^{40} H^{14} S^2 O^5$. In diesem Falle würde das fragliche Barytsalz enthalten

1 At. Baryt	27,5
40 At. Kohlenstoff	44,0
14 At. Wasserstoff	2,5
1 At. Unterschwefelsäure	26,0
	100,0

Dieser Gegenstand erheischt neue Untersuchungen, mit denen Mitscherlich sich beschäftigt.

Der minder im Wasser auflösliche schwefelnaphthalinsaure Baryt läßt sich leichter als der vorhergehende in regelmäßigen Krystallen darstellen; man braucht nur die Flüssigkeit, welche man durch Auslaugen mit heißem Wasser erhält, abzudampfen; allein diese Methode liefert wenig. Etwas mehr erhält man, wenn man das Naphthalin in seinem doppelten Volum Schwefelsäure auflöst und dieß Gemenge so stark erhitzt, als es dasselbe, ohne sich zu schwärzen, vertragen kann; hierauf wird die Auflösung mit Wasser und kohlensauren Baryt behandelt. Dieses Salz bildet kleine farblose prismatische Krystalle, welche fast ganz geschmacklos sind. Vom Vorhergehenden unterscheidet es sich nicht nur durch seine geringere Löslichkeit, sondern auch dadurch, daß es nicht mit Flamme brennt, wenn man es an der Luft erhitzt; es fängt Feuer und glimmt wie Schwamm. Es ist in der Wärme löslicher als bei gewöhnlicher Temperatur. Der Alkohol löst nur wenig davon auf. Im Feuer liefert es dieselben Produkte wie das vorige.

Schwefelnaphthalinsaurer Strontian. Er krystallisirt, ist an der Luft unveränderlich und brennt mit Flamme, die nicht roth gefärbt ist.

Schwefelnaphthalinsaurer Kalk. Dieses Salz krystallisirt sehr schwierig.

Schwefelnaphthalinsaure Magnesia. Sie setzt sich unter günstigen Umständen in regelmäßigen Krystallen ab.

Außerdem bildet die Schwefelnaphthalinsäure krystallisirbare Salze mit Manganoxydul und Zink-, Blei-, Nickel- und Kupfer-Oxyd. Sie löst das Quecksilber-

oxydul auf und diese Auflösung trocknet zu einer salzigen weißen Masse ein, welche zersetzt wird, wenn man sie durch Wasser oder Alkohol behandelt, wodurch ein gelbes basisches Salz zu Boden fällt. Ferner löst sie auch das Quecksilberoxyd auf und giebt mit ihm ein gelbliches zerfließbares Salz. Auch das Silberoxyd löst sie auf; die gesättigte Auflösung ist braun und fast neutral; dem freiwilligen Verdampfen überlassen, giebt sie ein krystallisirtes farbloses und glänzendes Salz, das an der Luft sich nicht verändert. Kocht man die wässerige Auflösung dieses Salzes, so färbt sie sich dunkel, und setzt eine unlösliche schwarze Masse ab, während die filtrirte Flüssigkeit durch Abdampfen ein gelbes noch nicht näher untersuchtes Salz liefert.

Paranaphthalin. (Paranaphtaline.)

J. Dumas u. Laurent, Ann. de Ch. et Ph. L, 187. u. Schw.-Seidels J. LXVI, 73. — Reichenbach, Pogg. Ann. XXVIII, 498.

3275 b. Das Paranaphthalin ist ein steter Begleiter des Naphthalins im Steinkohlentheer. Man bereitet es wie das Naphthalin, indem man diesen Theer destillirt; diese Destillation wird in vier verschiedene Zeiträume abgetheilt, wodurch man verschiedene Produkte erhält.

Das erste Produkt ist eine ölige Substanz, welche noch viel reines Naphthalin liefert.

Das zweite Produkt ist ebenfalls ölig, es giebt aber zugleich Naphthalin und Paranaphthalin, welche beide man durch Alkohol voneinander scheiden kann.

Das dritte Produkt ist klebrig; es enthält fast nur Paranaphthalin, allein dieses ist durch eine klebrige Substanz verunreinigt, welche nur sehr schwierig davon abgeschieden werden kann.

Das letzte Produkt endlich unterscheidet sich vom vorigen nur dadurch, daß es noch eine röthlichgelbe Substanz enthält, welche sich am Ende aller Destillation dieser Art zeigt.

Um das Paranaphthalin aus dem zweiten dieser Produkte abzuscheiden, darf man es nur bis auf 10° unter Null erkälten; es setzt sich dasselbe dann in krystallinischen Körnern

ab, welche man auf Leinwand bringt, auspreßt und hierauf mit Alkohol behandelt, welcher den Rest der öligen Substanz, so wie das Naphthalin auflöst und dagegen fast alles Paranaphthalin zurückläßt. Man destillirt dieses sodann zwei bis dreimal, und erhält es so ganz rein.

Das dritte und vierte Produkt werden verschieden behandelt. Man löst sie in der kleinst möglichen Menge Terpentinöl auf und setzt die Auflösung einer Kälte von 10° unter Null aus. Das Paranaphthalin krystallisirt und kann leicht durch Pressen zwischen Leinwand von dem Lösungsmittel gesondert werden. Man wäscht es hierauf mit Alkohol und reinigt es vollends durch Destillation.

Das also gereinigte Paranaphthalin schmilzt erst bei 180°, während das Naphthalin bei 79° flüssig wird. Es kocht erst bei einer Temperatur, welche 300° übersteigt, während das Naphthalin schon bei 212° kocht. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist 6,732.

Das Paranaphthalin ist im Wasser unlöslich, löst sich kaum im Alkohol, selbst im kochenden nicht auf und unterscheidet sich dadurch vom Naphthalin, welches sich reichlich im warmen Weingeist auflöst.

Der Aether verhält sich wie der Alkohol. Das beste Lösungsmittel für diese Substanz ist das Terpentinöl.

Die Schwefelsäure löst das Paranaphthalin auf und färbt sich dadurch schmutzig grün.

Die Salpetersäure greift es an, und es bildet sich eine Menge salpetriger Dämpfe, wobei zuletzt ein Rückstand bleibt, der sich wenigstens zum Theil in unregelmäßig geformten Nadeln sublimirt.

Die Zusammensetzung des Paranaphthalins ist sehr merkwürdig, denn sie ist der des Naphthalins ganz gleich; bei Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes findet man, daß drei Volume Naphthalin nur zwei Volume Paranaphthalin repräsentiren. Diese Verdichtung stimmt auch ganz mit dem Unterschiede in der Flüchtigkeit überein, welche zwischen beiden Substanzen existirt. Das Paranaphthalin, welches eine geringere Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit als das Naphthalin besitzt, ist auch mehr verdichtet als dieses, oder mit andern



Worten, sein Dampf hat ein größeres spezifisches Gewicht. Dieses Verhältniß zwischen Flüchtigkeit und Kondensation der Atome scheint ziemlich allgemein statt zu finden. *)

Idrialin. (Idrialine).

Paysse, Ann. de Chim. IXC, 201. — J. Dumas, Ann. de Ch. et Ph. L, 193 u. Schweigg.-Seidels J. LXVI, 73.

3276. Ich bin genöthigt, aus Mangel an hinreichender Auskunft eine von Paysse beobachtete Substanz hierher zu stellen, welche mir dem Paranaphthalin ganz ähnlich zu seyn schien.

Diese Substanz wird aus einem steinkohlen-ähnlichen Mineral aus den Quecksilberminen von Idria gewonnen. Seine braune Farbe und die Produkte die es bei der Destillation liefert, lassen es übrigens leicht von der Steinkohle unterscheiden. Um das Idrialin daraus abzuscheiden, zerstößt man es, bringt es in eine tubulirte Retorte, deren fast senkrecht gestellter Hals in ein langes und enges Probirglas hineinreicht; in die Retorte läßt man nun einen Strom Kohlensäure gehen. Erhitzt man jene allmählig, so schmilzt das Mineral, kocht endlich und liefert Quecksilberdämpfe und bald erscheint viel Idrialin in Form sehr leichter Blättchen. Setzt man die Operation so lange fort, bis die Retorte schmilzt, so entbindet sich auch fortwährend noch Idrialin, ohne daß die geringste Spur von Bitumen, Oel oder Wasser erscheint.

Um das Idrialin vom Quecksilber zu reinigen, welches sich in den Flocken desselben fein zertheilt findet, löst man es in ganz reinem kochendem Terpentinöl auf. Beim Erkalten setzt sich das Idrialin so schnell ab, daß die Flüssigkeit beinahe augenblicklich erstarrt. Es kann sodann durch Filtriren und Pressen zwischen doppeltem Fließpapier vom Oel abgesondert werden.

Das Idrialin ist, wie bereits erwähnt, flüchtig, allein verändert sich leicht, denn wenn man es destillirt, verliert

---

*) Reichenbach hält das Paranaphthalin für keine eigenthümliche Substanz, sondern glaubt, es sey ein unreines Naphthalin. (Pogg. Ann. XXVIII, 506.)
A. u. E.

es wenigstens neun Zehntel am Gewichte, selbst wenn man im luftleeren Raum operirt. Im Wasser ist das Idrialin unlöslich und löst sich kaum im kochenden Alkohol und Aether. Das einzige Auflösungsmittel dafür ist kochendes Terpentinöl.

Die Schwefelsäure äußert eine äußerst merkwürdige Wirkung auf dasselbe und schon die geringsten Spuren dieser Substanz können durch sie entdeckt werden. Erhitzt man nämlich Idrialin damit, so wird es von dieser Säure aufgelöst, welche sich schön indigblau dadurch färbt.

Die Zusammensetzung des Idrialins wird durch 3 Atome Kohlenstoff und 1 At Wasserstoff repräsentirt, wenn anders die Analyse, welche mit einer kleinen Menge angestellt worden, als genau betrachtet werden kann.

Diese Substanz ist schon gebildet in dem Quecksilbererz vorhanden; dieß beweist die Leichtigkeit, mit der sie sich ganz rein daraus entbindet, und auch weil das Terpentinöl oder der Alkohol eine gewisse Menge davon auflöst, wenn man das pulverisirte Mineral in der Wärme damit behandelt.

Noch kennen wir diese Substanz nicht genau genug, was von der Seltenheit des Minerals herrührt, aus welchem diese Substanz gewonnen wird, denn ich hatte davon nur sehr wenig zu meinen Versuchen. Es scheint sogar, daß dieses Mineral in den Gruben zu Idia nicht mehr vorkommt, und wahrscheinlich früher nur einige unbedeutende Nester gebildet hat.

Kapitel X.

Wirkung der Nitrate des Silbers und Quecksilbers auf den Alkohol; knallsaure Salze (Fulminates); Knallsäure (Acide fulminique).

Howard, Scherer Journ. V, 640. — Cruikshanks, Biblioth. britann. XIV, 65. — Berthollet, ebendas. XVIII, 259. — Fourcroy und Thenard, Journ. des mines No 70, 283. — Brugnatelli, Gehlen n. allg. Journ. d. Chem. I, 665. — Descotils, Gilb. Ann. XXVIII, 44. — Figuier, Ann. de Chim. LXIII, 104. — Wagenmann, Gilb. Ann. XXXI, 110. — Liebig, Buchner Repert. XII, 412. u. XV, 361. u. Pogg. Ann. XV, 565. — Gay-Lussac u. Liebig, Pogg. Ann. I, 87. u. Schweigg. J. XLI, 179. — Aubert; Pelissier u. Gay-Lussac, Pogg. Ann. XVII, 357. — Del Bue, Bereitung des Knallquecks. Ann. d. Pharm. X, 88.

3261. Bringt man die Nitrate des Silbers oder Quecksilbers mit Alkohol und Salpetersäure zusammen, so bilden sich in der Siedhitze eigenthümliche Silber- oder Quecksilbersalze, die man knallsaure Salze genannt hat. Diese enthalten eine besondere Säure, welche Knallsäure genannt wurde. Obgleich die Analyse lehrte, daß die Knallsäure durch Cyan und Sauerstoff repräsentirt wird, weshalb sie eine Art Cyansäure ist, so ist doch wünschenswerth, daß die Chemiker diesen Namen beibehalten, weil er an die schreckliche Gefahr erinnert, der man sowohl bei der Bereitung als bei Handhabung dieser Körper ausgesetzt ist, und die bereits so manches Opfes schon forderten.

Das Knallquecksilber wurde von Howard zuerst dargestellt, dessen schöne Untersuchungen über die Meteorsteine und die Raffinirung des Zuckers das Interesse der Naturforscher sowohl, als der Techniker so lebhaft in Anspruch nahmen.

Diese Körper waren früher nur unvollkommen analysirt werden, als Liebig zuerst darlegte, daß sie alle eine eigenthümliche Säure gemeinschaftlich enthalten, welche als die Ursache ihrer explodirenden Eigenschaft angesehen werden muß. Bald darauf haben Gay-Lussac und Liebig die Natur derselben durch sehr genaue Analysen näher bestimmt.

Es ergab sich daraus, daß die knallsauren Salze eine Säure enthalten, die nicht isolirt dargestellt werden kann, deren Zusammensetzung aber sich ausdrücken läßt durch

4 At. Kohlenstoff . .	153,04	35,5
2 At. Stickstoff . . .	177,02	41,1
1 At. Sauerstoff . .	100,00	23,4
	430,06	100,0

oder auch durch

2 At. Cyan . . .	330,06	76,6
1 At. Sauerstoff . .	100,00	23,4
	430,06	100,0

Diese Säure ist also isomerisch mit der eigentlichen Cyansäure, allein ihrem Verhalten nach ist sie gänzlich verschieden von dieser.

Bis jetzt waren alle Versuche zur Darstellung sowohl der reinen als der hydratischen Knallsäure vergebens. Wenn man sie aus ihren Verbindungen mit Basen abzuscheiden sucht, so vereinigen sich ihre Elemente in andern Verhältnissen, oder verbinden sich mit den Bestandtheilen des Wassers, um neue Produkte zu bilden. Die Sauerstoffsauren verwandeln sie in Blausaure und Ammoniak, welches Resultat sich nicht erklären läßt, wenn man nicht die Bildung einer dritten sauerstoffhaltigen Verbindung annimmt, welche aber bis jetzt noch nicht aufgefunden worden ist. Die Wasserstoffsäuren liefern neue Sauren, welche aus Cyan und dem elektronegativen Bestandtheil der Wasserstoffsaure zusammengesetzt sind. So erzeugen z. B. die Chlor- und Jodwasserstoffsaure Blausaure und es bleibt in der Flüssigkeit ein neuer saurer Korper aufgelöst, welcher aus Chlor oder Jod, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff besteht, dessen Verhalten aber bisher noch nicht näher untersucht worden ist. Der Schwefelwasserstoff erzeugt keine Blausaure, aber eine saure

Das Wasser, die Schwefelsäure und ein Oel verdam-
n. Sobald dieses Letztere, welches das Paraffin enthält,
verdickt, fängt man es besonders auf und behandelt es
s Neue mit Schwefelsäure, Alkohol ꝛc. Ist diese Verbin-
ng nicht ganz farblos, so läßt man sie erstarren und be-
ndelt sie mit konzentrirter Schwefelsäure; um sie dann voll-
ds zu klären, läßt man sie sehr lange ruhig in der Wärme
)en.

Dieses Verfahren ist freilich sehr langwierig und um-
ndlich. Das Paraffin verdiente sehr gründlich untersucht
werden, allein man müßte dann große Quantitäten zu
ser Untersuchung verwenden.

Das Paraffin könnte statt des Wachses zur Fabrikation
Kerzen verwendet werden, wenn es leicht und wohlfeil
großer Menge darzustellen wäre.

Das Paraffin scheint in einer Substanz vorzukommen,
lche unter dem Namen Erdwachs (Ozokerit) von der Mol-
u bekannt ist und von Magnus untersucht worden ist.

Laurent erhielt diesen Stoff auch bei der Destillation
bituminösen Schiefer. Diese geben ein braunes flüssiges,
angenehm riechendes Oel, welches, nachdem es rektifizirt
d der Kälte ausgesetzt wird, weißglänzende Schüppchen
etzt; man sammelt diese Krystalle und preßt sie zwischen
eßpapier aus. Durch das Pressen geben sie eine zusam-
nhängende durchscheinende Masse, welche weiß wie Wachs
; man reinigt diese Substanz mittelst Alkohol und Aether
d erhält so endlich sehr reines Paraffin.

Eupion.

Reichenbach, Schweigg.-Seidels J. LXII, 129 u. LXVI, 318.

3279. Diese neue, ebenfalls von Reichenbach ent-
kte Substanz existirt in mehreren Produkten, welche Pa-
ffin liefern, aber es läßt sich nicht aus allen gleich vortheil-
ft darstellen.

Das Eupion ist noch bei — 20° C. flüssig, farblos und
sserhell, ohne Geruch und Geschmack, an der Luft unver-
derlich, leitet die Elektrizität nicht und reagirt weder auf
ckmus noch Kurkumapapier. Es kocht bei 169° C. und ver-

löst man es in kochendem Wasser auf und krystallisirt es mehreremal um; es bildet dann kleine dendritische weiße Krystalle, die Seidenglanz zeigen und sich weich anfühlen. Durch Abrauchen der sauren sowohl, als der von den verschiedenen Krystallisationen herrührenden Mutterlaugen erhält man noch ein neues Quantum dieses Salzes.

Das Knallquecksilber detonirt, wenn es bis auf 186° erhitzt wird oder einen heftigen Stoß erleidet, äußerst gewaltsam; ebenso bewirkt der elektrische Funke oder die Funken eines Feuerstahls die Detonation. Dasselbe erfolgt auch durch den blosen Kontakt mit konzentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure. Bei der Explosion entbindet sich Kohlensäure und Stickstoffgas, und wenn das Salz feucht ist, so entbindet sich auch etwas Ammoniak. Howard versuchte es als Schießpulver anzuwenden, aber die Explosion geht so schnell vor sich, daß der Flintenlauf zerreißt, ehe noch die Kugel hinausgeschleudert werden kann. Diese Erscheinung zeigt sich übrigens bei allen Knallpulvern.

Das Knallquecksilber hat die Formel $Hg\,O,\ C^4\,Az^2\,O$ und ist demnach zusammengesetzt aus

4 At. Kohlenstoff	. .	153,04	8,6
2 At. Stickstoff	. .	177,02	9,8
2 At. Sauerstoff	. .	200,00	11,1
1 At. Quecksilber	. .	1265,80	70,5
		1795,86	100,0

Aus dieser Formel ergiebt sich, daß, wenn diese Substanz detonirt, sich nur zwei Volume Kohlensäure und zwei Volume Stickstoff erzeugen können. Zwei Atome Kohlenstoff müssen als Rückstand bleiben; das Quecksilber selbst geht dabei als Dampf vereinigt mit den Gasen fort.

Ein Gramm dieses knallsauren Salzes würde demnach 0,155 Kohlensäure oder Stickstoff, bei 0° und 0,76 Meter Barometerstand gemessen, geben. Im Explosionsmomente nehmen diese ausgedehnten Gase wenigstens den doppelten Raum ein. Der Quecksilberdampf, der ebenfalls Gas ist, bildet genau ein eben so großes Volum als die sich entbindenden permanenten Gase, demnach liefert also dieses knallsaure Salz

ßerordentlich an, löst sich aber darin nicht in einer Tem-
:atur unter 100° auf, dagegen sehr leicht und vollständig
m Siedepunkt des Eupions. Die Auflösung trocknet nicht
.der Luft, bringt man sie aber auf eine Glastafel und
t diese auf den Ofen, so wird sie bald ganz zähflüssig,
ht sich in Fäden und trocknet zuletzt. Das Kautschuk bleibt
nn als ein spröder Firniß zurück, der sich in kleinen Schup-
n gleich getrocknetem Gummi oder Harz vom Glase abscha-
n läßt.

Folgende Körper wirken auf das Eupion nicht ein:
ie konzentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure, die Salz-
ure; die Essigsäure, Sauerkleesäure, Weinsteinsäure, Bern-
insäure und Zitronensäure; das Kalium, Kalihydrat,
ilkhydrat; die Auflösungen von Kali, Kalk, Baryt und
rontian; das flüssige Ammoniak, die kohlensauren Alkalien,
s rothe Bleioxyd, das rothe Quecksilberoxyd, das Mangan-
:roxyd, das Kupferoxyd und das doppeltchromsaure Kali.

Noch hat man keine gute Analyse vom Eupion; es
rde zwar in meinem Laboratorium eine davon gemacht,
:in das angewandte Eupion war vielleicht nicht rein.

Man erhält das Eupion, indem man in einer eisernen
torte rohen und frischen thierischen Theer aus Fleisch, Kno-
n, alten Schuhen oder Horn destillirt. Von 8 Litern destillirt
n nur fünf ab. Man unterwirft nun dieses Produkt einer
ten Destillation und zieht nur drei Liter davon ab, welche
n sorgfältig portionenweise mit einem halben Kilogramm
hwefelsäure schüttelt. Man erhält so eine rothe Auflösung
d ein feines durchsichtiges Liquidum von hellgelber Farbe,
s man absondert. Dieses wird nun in einer Retorte mit
em gleichen Gewichte Schwefelsäure gemischt und drei
ertel davon abdestillirt. Das farblose Produkt wäscht man
t Aetzkalilauge und sondert, nachdem man es eine Zeitlang
zerirt hat, das Oel ab und mischt es wiederholt mit der
älfte seines Gewichts Schwefelsäure. Man destillirt es
fs Neue, wäscht es dann mit heißer Kalilauge und dekan-
t es.

Hierauf destillirt man es sehr langsam mit reinem Was-
r, bis drei Viertel davon in die Vorlage gegangen sind;

Eisen auf Bronze stößt, noch minder gut durch Schläge von Marmor auf Glas, Marmor auf Marmor oder Glas auf Glas. Uebrigens kann man sich noch sicher darauf verlassen, daß jeder Schlag die Explosion hervorruft. Schwierig gelingt es jedoch durch Eisen auf Blei und gar nicht mit Eisen auf Holz.

Auch durch Reiben entzündet es sich noch, allein die Stoffe reihen sich dann in anderer Ordnung aneinander. Es gelingt gut mit Holz auf Holz, dann mit Marmor auf Marmor und endlich mit Eisen auf Holz oder auf Marmor. Das krystallisirte knallsaure Salz detonirt leichter als das pulverisirte.

Mit fünf Prozenten Wasser befeuchtet, verliert das knallsaure Quecksilber viel von seiner Entzündlichkeit. Es detonirt jedoch durch den Stoß des Eisens gegen Eisen; allein es ist nur der gestoßene Antheil allein, welcher brennt; es erzeugt sich keine Flamme und die Entzündung verbreitet sich nicht bis zu den nächsten Theilen. Durch Reiben von Holz auf Holz wird derselbe Effect erzeugt. Wird es durch einen rothglühenden Körper entzündet, so verpufft es gleich dem Schießpulver, welches mit 15 Proz. Wasser angefeuchtet wird.

Mit zehn Proz. Wasser entzündet sich das knallsaure Salz noch schwieriger; es verschwindet aber durch den Stoß des Eisens auf Eisen, allein ohne Flamme und Geräusch.

Mit dreißig Prozent Wasser erleidet es nur höchst selten Detonation; sie findet nur zuweilen statt unter der hölzernen Reibkeule, wenn sie auf Marmor bewegt wird, worauf man bei Bereitung der Zündhütchen das knallsaure Salz reibt. Diese Detonation ist sehr beschränkt und kann selbst für den Arbeiter, der den Läufer in der Hand führt, nicht nachtheilig werden.

Wie früher schon erwähnt worden, das Knallquecksilber wirkt im Explosionsmomente auf alle in der Nähe befindlichen Körper als Bewegungsmittel von außerordentlicher Schnelligkeit. Die Pfriemen aus Gußstahl, mit denen man dieses Pulver in einigen Fabriken auf dem Boden der kupfernen Hütchen festpreßt, sind durch die von Zeit zu Zeit sich ereignenden Explosionen ganz gefurcht, obschon die Gase leicht

durch die im Pfriemen befindlichen Oeffnungen fortgehen können. Es würde sonach jede Waffe bald durch den Gebrauch eines ähnlichen Pulvers zerstört werden.

Wir lassen hier einige Resultate folgen, welche aus Versuchen hervorgegangen sind, die die Ausmittlung der Explosionseffecte dieses Knallpulvers zum Zwecke hatten.

30 Grammen desselben auf dem Boden eines Fasses entzündet, schlugen ein Loch hinein, das so groß wie das einer vierpfündigen Kanonenkugel war.

25 Grammen rissen ein auf die Erde gelegtes Brett in Stücken und wühlten ein Loch in die Erde.

25 Grammen, welche unter ein Faß ohne Boden gelegt wurden, rissen dasselbe bei der Detonation in Stücke.

Eine Vertiefung im Stahl von drei Kubickmillimeter Inhalt, deren Wände 3 Millimeter dick waren, wurden durch die Explosion des darin befindlichen Knallquecksilbers zersprengt.

25 Grammen Knallquecksilber, das an offner Luft detonirte, entzündete eine andere Portion, die sich in einer Entfernung von 5 Centimetern befand, dagegen detonirte eine zweite 12 Centimeter entfernt liegende Portion nicht.

Läßt man ein sogenanntes Lauffeuer von Knallquecksilber detoniren, das mit Schießpulver bedeckt ist, so wird dieses fortgeschleudert, ohne sich zu entzünden. Entzündet man dagegen das Pulver zuerst, so macht dieß bald das Knallquecksilber detoniren, welches letztere dann den Rest des Pulvers zerstreut, ohne ihm zur Verpuffung Zeit zu lassen. Diese Effecte beweisen, wie schnell das Knallquecksilber detonirt und geben eine Art von Maaßstab dafür.

Die durch die Explosion des Knallquecksilbers entwickelte Expansivkraft ist bedeutend größer als die des besten Pulvers. Man hat sich davon überzeugt, indem man unter einem hohlen Kupferstück Knallquecksilber explodiren ließ, wodurch dann jenes 15 bis 30 mal höher emporgeworfen wurde.

Diese verschiedenen Versuche erklären zur Genüge die furchtbaren Wirkungen dieser Explosionen, welche bereits mehrere Fabriken, die sich in Frankreich mit der Verfertigung

rosenrothes Pulver erscheinen. Das Ammoniak löst das Kreosot schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Gewöhnlich begleitet auch dieses Alkali das Kreosot und kann nur schwierig davon geschieden werden.

Das Kreosot löst viele Salze auf; einige schon in der Kälte, viele andere dagegen mit Hilfe der Wärme. Einige werden reduzirt, allein die meisten sondern sich beim Erkalten in Krystallen ab, wie z. B. das essigsaure Kali, Natron, Ammoniak, Blei, Zink, und die Chloride des Kalks und Zinns. Es reduzirt das essigsaure und salpetersaure Silber.

Der Alkohol, der Aether, der Schwefelkohlenstoff, das Eupion, die Bergnaphtha und der Essigäther mischen sich in allen Verhältnissen mit ihm.

Das Paraffin, obschon es gleichen Ursprung hat, zeigt wenig Verwandtschaft zum Kreosot; es löst sich darin nur dann um so leichter auf, jemehr letzteres Eupion enthält und das aufgelöste Paraffinquantum steht im geraden Verhältniß zum Eupiongehalt.

Von allen organischen Substanzen lösen sich die Harze und die Farbstoffe am besten im Kreosot auf, und zwar selbst in der Kälte löst es sie gänzlich auf. Mit Cochenille liefert es schon bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblichrothe, mit Drachenblut eine rothe, mit rothem Santel eine rothe, mit gelbem Santel eine gelbe, mit Orseille eine purpurrothe, mit Krapp eine gelbe, mit Safran eine goldgelbe Auflösung. Mit Indigo in Berührung, löst es seinen Farbstoff, welcher sich durch Zusatz von Alkohol und Wasser wieder fällen läßt. Das Kreosot löst nur sehr wenig Kautschuk in der Siedhitze auf, unterscheidet sich daher wesentlich vom Eupion, welches diesen letztern Körper sehr leicht auflöst.

3281. Die noch nicht erwähnten Eigenschaften des Kreosots sind unbezweifelt die merkwürdigsten. Mit Eiweiß in Berührung gebracht, koogulirt dieses auf der Stelle. Gießt man in eine wäßrige verdünnte Eiweißlösung nur einen einzigen Tropfen Kreosot, so wird dieser sogleich durch weiße geronnene Eiweißhäutchen eingehüllt.

Bringt man frisches Fleisch in eine Kreosotauflösung und zieht es nach ungefähr einer Stunde wieder heraus, so

kann man es der Sonnenhitze aussetzen, ohne daß es in Fäulniß geräth; in acht Tagen trocknet es aus und riecht dann angenehm wie gutes geräuchertes Fleisch, während es eine rothbraune Farbe angenommen hat. Fische können auch auf dieselbe Weise konservirt werden. Da nun die brenzliche Holzsäure und das Theerwasser denselben Effekt hervorbringen, so kann auch kein Zweifel mehr darüber seyn, daß eigentlich das Kreosot das fäulnißwidrige Mittel dieser Flüssigkeiten sowohl als des Rauches ist.

Das Kreosot macht das Eiweiß des Blutes gerinnen; dieses Gerinnen findet auf der Stelle statt, wenn die beiden Flüssigkeiten konzentrirt sind; dagegen erfolgt es nur allmählich, wenn entweder die eine oder die andere mit Wasser verdünnt ist. Der von andern Substanzen wohl gereinigte thierische Faserstoff wird durch das Kreosot nicht angegriffen.

Die Einwirkung dieser Substanz auf den thierischen Organismus ist besonders bemerkenswerth. Auf die Zunge gebracht, verursacht sie einen heftigen Schmerz. Gießt man konzentrirtes Kreosot auf die Haut, so zerstört es die Epidermis. Insekten und Fische in eine Kreosotauflösung getaucht, sterben schnell. Auch die Pflanzen verderben, wenn sie mit dieser Auflösung begossen werden. Die giftige Wirkung ist wahrscheinlich derselben Eigenschaft zuzuschreiben, welche das Kreosot fähig macht das Fleisch gegen Fäulniß zu schützen; es macht das Eiweiß der thierischen Flüssigkeiten oder des Zollgewebes am lebenden Körper gerinnen.

Es kann sehr gut den Theer, die brenzliche Holzsäure, Dippels thierisches Oel und das brenzliche Wasser beim medizinischen Gebrauch ersetzen. Man hat in Deutschland die Anwendung des Kreosots gegen den Zahnfraß, gegen Blutflüsse, gegen gewisse Geschwüre und selbst gegen den Brustkrebs empfohlen *). Die in Frankreich damit angestellten Versuche haben jedoch nicht ganz den erwünschten Erfolg gehabt. Einige Vergiftungsfälle, welche bei diesen Behandlungen vorkamen, machen jedenfalls bei Anwendung dieses neuen Mittels die höchste Vorsicht nothwendig.

*) Reichenbach hierüber in Schweigg.-Seidels Journ. LXVIII, 57.

3282. Man hat zur Bereitung des Kreosots zwei verschiedene Verfahrungsarten angegeben: nach der einen wird es aus der brenzlichen Holzsäure und nach der andern aus dem Theer ausgeschieden; wir wollen nur das letztere Verfahren beschreiben, weil der Theer ein größeres Quantum dieser Substanz liefert und die Darstellung daraus leichter ist. Beide Methoden unterscheiden sich nur im Anfang der Operation voneinander.

Man destillirt den Holztheer in eisernen Retorten so lange, bis der Rückstand die Konsistenz des schwarzen Pechs angenommen hat. Es ist räthlich, die Operation lieber früher als später zu beendigen, weil sonst vom Rückstand, der sich aufs Neue verkohlt, in die destillirte Flüssigkeit wieder brenzliche Produkte von derselben Beschaffenheit übergehen würden, als man daraus absondern wollte. Die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit enthält Oel, saures und brenzliches Wasser; das letztere wird weggegossen.

Das dekantirte Oel wird aufs Neue in gläsernen Retorten destillirt und auch hierbei darf die Destillation nicht so weit getrieben werden, daß der Rückstand trocken wird; das saure Wasser, was sich wieder in der Vorlage sammelt, wird wieder weggegossen. Bei diesen beiden Destillationen ist das bei niedriger Temperatur übergehende Oel leicht. Sein spezifisches Gewicht nimmt aber bei steigenden Hitzgraden zu. Mann nimmt den Zeitpunkt wahr, wo das Oel von selbst im Wasser zu Boden sinkt, denn alles darauf schwimmende enthält wenig Kreosot; es besteht aus viel Eupion und verschiedenen andern leichtern Substanzen, welche jenes wieder verunreinigen; diese obere Schicht muß also weggegeben werden.

Das Theeröl, welches schwerer als Wasser, ist blaßgelb; es bräunt sich an der Luft; sein Geruch ist unangenehm, sein Geschmack sauer, ätzend, süßlich und bitter zugleich.

Man erhitzt es und giebt kohlensaures Kali hinzu, bis sich keine Kohlensäure mehr entbindet; hierauf dekantirt man es, um es von der erhaltenen Auflösung des essigsauren Kali's abzuscheiden, und destillirt es dann aufs Neue in einer Glasretorte. Die Destillation wird nicht bis zur Trockne



fortgesetzt und alle zuerst übergehenden, auf dem Wasser schwimmenden Produkte werden weggegossen.

Man löst das Oel in einer Aetzkaliauflösung von 1,12 sp. G. auf. Es entbindet sich viel Wärme; ein Antheil, bestehend aus Eupion und mehreren Oelen, löst sich nicht auf und schwimmt auf der Oberfläche; man nimmt es dann ab. Die alkalische Auflösung wird in eine offene Schale gegossen und allmählig bis zum Kochen erhitzt. Sie absorbirt nun schnell eine große Menge Sauerstoff aus der Luft; eine darin enthaltenene oxydirbare Substanz wird größtentheils durch diese Absorption zersetzt, und dann bräunt sich das Gemenge. Nach dem Erkalten, was man ebenfalls an offener Luft statt finden läßt, giebt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis das Oel frei geworden.

Man destillirt es mit Wasser, dem man etwas Aetzkali zufügt. Da das Wasser einen Theil Kreosot auflöst, so muß man, um einen allzugroßen Verlust zu vermeiden, das bei der Destillation übergehende Wasser von Zeit zu Zeit wieder zurückgeben. Man erhält das Wasser beständig im Kochen, allein demungeachtet schreitet die Destillation langsam vorwärts, weil das Kreosot bei 100° C. nur schwach verdunstet. Es tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem, obschon man noch viel Oel in der Retorte sieht, das übergehende immer weniger wird, wenn gleich man stärker feuert. Nun muß die Destillation unterbrochen werden. Der Rückstand enthält Picamar, eine kleine Menge dieses Körper mit Kali verbunden, schwefelsaures und etwas essigsaures Kali, nebst dem braunen Stoff.

Man scheidet das destillirte Oel vom Wasser, das mit ihm zugleich übergegangen ist, und löst es zu zweiten Mal in einer Kalisolution von 1,12 sp. Gew. Es bleibt nun aufs Neue eine namhafte Menge leichten Oels zurück, das sich nicht auflöst; dieß besteht noch aus Eupion mit verschiedenen öligen Produkten gemischt; man setzt es bei Seite. Man erhitzt nun langsam das Gemenge an freier Luft bis zum Kochen und läßt es nach und nach erkalten; es bräunt sich nun aufs Neue, aber viel weniger. Es wird noch Schwefelsäure zugesetzt und zwar dießmal ein kleiner Ueberschuß, damit das

Oel selbst etwas davon absorbire; hierauf wäscht man dieses wiederholt mit kaltem Wasser, bis es nicht mehr sauer ist.

Man wiederholt die Destillation mit Wasser, dem man dieses Mal kein Kali, sondern etwas Phosphorsäure zusetzt, um etwas Ammoniak wegzuschaffen, welches noch vom Oel zurückgehalten wird.

Hierauf löst man das Oel zum dritten Mal in Aetzkali auf. Wenn die angegebene Vorsichtsmaßregel gehörig beobachtet worden ist, so verbinden sich beide Körper, ohne einen öligen Rückstand zu hinterlassen; erhitzt man das Gemisch nun an der Luft, so wird es nicht mehr braun und färbt sich bloß etwas schwach röthlich.

In diesem Zustand ist das Kreosot nicht vollkommen rein, allein es kann nunmehr zu medizinischem Gebrauch verwendet werden. Um es gänzlich rein darzustellen, darf man es bloß mit Wasser noch destilliren, dann das erhaltene Produkt, welches hydratisch geworden ist, rektifiziren. Es geht anfänglich viel Wasser in die Vorlage, wenn die Hitze noch nicht gesteigert worden ist; nach und nach wird es weniger, dann verschwindet es gänzlich; zugleich geht etwas Kreosot über. Die ersten Produkte werden weggeschüttet, und das Kreosot wird erst aufgefangen, wenn es allein überdestillirt und der Siedepunkt bis auf 203° C. steigt. Man könnte dieses letztere Produkt noch reiner darstellen, wenn man es noch einmal rektifizirte und die Dämpfe über Chlorcalcium streichen ließe.

Es ist dieß das komplizirte Verfahren, das Reichenbach zur Darstellung des Kreosots anwendet; man sieht wohl ein, daß es zwar nicht gerade schwierig auszuführen ist, aber sehr langwierig, und es wird ohne Zweifel abgekürzt werden können, wenn man die Eigenschaften dieses Körpers besser kennen gelernt haben wird. *)

*) Das Kreosot wird bereits von verschiedenen Seiten billig in den Handel geliefert, indem sich mehrere Chemiker mit der Bereitung desselben beschäftigen, und gewiß die Bereitungsart vereinfacht haben werden. Das erste in den Handel gekommene Kreosot verdankt man dem berühmten Entdecker desselben selbst, dem es an seinen großartigen Holzverkohlungsanstalten in Blansko in Mähren, leichter als irgend einem andern Chemiker werden mußte, aus



3283. Die Analyse des Kreosots wurde von Ettling gemacht und zwar mit einem von Reichenbach selbst dargestellten Produkt, welches dieser troß aller Anstrengung nicht ganz wasserfrei erhalten konnte. Es besteht aus

Kohlenstoff	77,42
Wasserstoff	8,12
Sauerstoff	14,46
	100,00

Die Formel, welche sich diesem Resultat am besten anpassen läßt, wäre $C^{14} H^{9}$, vorausgesetzt, daß diese Substanz ungefähr noch 3 Prozent Wasser zurückhält. Wir lernen also dadurch nicht viel, um somehr, da man bisher auf keine andere Weise das Atomgewicht des Kreosots bestimmen konnte.

Picamar und Pittakall.

Reichenbach, Schw.-Seidels J. LXVIII, 1.

Reichenbach ertheilte diese Namen zweien Substanzen, welche sich in den Destillationsprodukten organischer Körper finden.

3284. Picamar. Um die erste dieser beiden Substanzen zu erhalten, destillirt man Holztheer und wechselt dabei die Vorlage. Die übergegangenen Portionen, welche ein spezifisches Gewicht von 1,080 bis 1,095 haben, werden in acht Theilen einer Aetzkaliauflösung von 1,15 sp. Gew. gegossen, damit schnell umgeschüttelt und nachher sich selbst überlassen. Es bildet sich anfangs auf der Oberfläche eine Schicht von unreinem Eupion, welches Paraffin enthält, dann klärt sich die Flüssigkeit und in ihr bilden sich nach 24 Stunden glänzende nadelförmige oder blättrige Krystalle. Man preßt diese Krystalle aus und löst sie verschiedene Male in einer kochenden Aetzkaliauflösung, bis die Mutterlaugen farblos sind und die Krystalle nankinfärbig erscheinen. Man zersetzt sie durch verdünnte Phosphorsäure; das Kali verbindet sich mit der

---

den ungeheuren Theermassen, die dort gewonnen werden, das Kreosot in größern Quantitäten darzustellen. (Erdmann u. Schw.-Seidels Journ. I, 31 u. II, 61.)

A. u. E.

Oel selbst etwas davon absorbire; hierauf wäscht man dieses wiederholt mit kaltem Wasser, bis es nicht mehr sauer ist.

Man wiederholt die Destillation mit Wasser, dem man dieses Mal kein Kali, sondern etwas Phosphorsäure zusetzt, um etwas Ammoniak wegzuschaffen, welches noch vom Oel zurückgehalten wird.

Hierauf löst man das Oel zum dritten Mal in Aetzkali auf. Wenn die angegebene Vorsichtsmaßregel gehörig beobachtet worden ist, so verbinden sich beide Körper, ohne einen öligen Rückstand zu hinterlassen; erhitzt man das Gemisch nun an der Luft, so wird es nicht mehr braun und färbt sich bloß etwas schwach röthlich.

In diesem Zustand ist das Kreosot nicht vollkommen rein, allein es kann nunmehr zu medizinischem Gebrauch verwendet werden. Um es gänzlich rein darzustellen, darf man es bloß mit Wasser noch destilliren, dann das erhaltene Produkt, welches hydratisch geworden ist, rektifiziren. Es geht anfänglich viel Wasser in die Vorlage, wenn die Hitze noch nicht gesteigert worden ist; nach und nach wird es weniger, dann verschwindet es gänzlich; zugleich geht etwas Kreosot über. Die ersten Produkte werden weggeschüttet, und das Kreosot wird erst aufgefangen, wenn es allein überdestillirt und der Siedepunkt bis auf 203° C. steigt. Man könnte dieses letztere Produkt noch reiner darstellen, wenn man es noch einmal rektifizirte und die Dämpfe über Chlorcalcium streichen ließe.

Es ist dieß das komplizirte Verfahren, das Reichenbach zur Darstellung des Kreosots anwendet; man sieht wohl ein, daß es zwar nicht gerade schwierig auszuführen ist, aber sehr langwierig, und es wird ohne Zweifel abgekürzt werden können, wenn man die Eigenschaften dieses Körpers besser kennen gelernt haben wird. *)

---

*) Das Kreosot wird bereits von verschiedenen Seiten billig in den Handel geliefert, indem sich mehrere Chemiker mit der Bereitung desselben beschäftigen, und gewiß die Bereitungsart vereinfacht haben werden. Das erste in den Handel gekommene Kreosot verdankt man dem berühmten Entdecker desselben selbst, dem es an seinen großartigen Holzverkohlungsanstalten in Blansko in Mähren, leichter als irgend einem andern Chemiker werden mußte, aus

3283. Die Analyse des Kreosots wurde von Ettling gemacht und zwar mit einem von Reichenbach selbst dargestellten Produkt, welches dieser troß aller Anstrengung nicht ganz wasserfrei erhalten konnte. Es besteht aus

Kohlenstoff	77,42
Wasserstoff	8,12
Sauerstoff	14,46
	100,00

Die Formel, welche sich diesem Resultat am besten anpassen läßt, wäre $C^{14} H^{9}$, vorausgesetzt, daß diese Substanz ungefähr noch 3 Prozent Wasser zurückhält. Wir lernen also dadurch nicht viel, um somehr, da man bisher auf keine andere Weise das Atomgewicht des Kreosots bestimmen konnte.

Picamar und Pittakall.

Reichenbach, Schw.-Seidels J. LXVIII, 1.

Reichenbach ertheilte diese Namen zweien Substanzen, welche sich in den Destillationsprodukten organischer Körper finden.

3284. Picamar. Um die erste dieser beiden Substanzen zu erhalten, destillirt man Holztheer und wechselt dabei die Vorlage. Die übergegangenen Portionen, welche ein spezifisches Gewicht von 1,080 bis 1,095 haben, werden in acht Theilen einer Aetzkaliauflösung von 1,15 sp. Gew. gegossen, damit schnell umgeschüttelt und nachher sich selbst überlassen. Es bildet sich anfangs auf der Oberfläche eine Schicht von unreinem Eupion, welches Paraffin enthält, dann klärt sich die Flüssigkeit und in ihr bilden sich nach 24 Stunden glänzende nadelförmige oder blättrige Krystalle. Man preßt diese Krystalle aus und löst sie verschiedene Male in einer kochenden Aetzkaliauflösung, bis die Mutterlaugen farblos sind und die Krystalle nankinfärbig erscheinen. Man zersetzt sie durch verdünnte Phosphorsäure; das Kali verbindet sich mit der

---

den ungeheuren Theermassen, die dort gewonnen werden, das Kreosot in größern Quantitäten darzustellen. (Erdmann u. Schw.-Seidels Journ. I, 31 u. II, 61.)

A. u. E.

Säure und es scheidet sich ein klares bräunliches Oel ab. Dieses wird nun zwei bis drei Mal mit Wasser destillirt, welches zuvor mit etwas Phosphorsäure angesäuert worden; hierauf destillirt man aufs Neue, ohne irgend einen Zusatz. Der also erhaltene Körper ist das Picamar.

Er ist fast farblos, klar, durchsichtig und hat die Konsistenz eines etwas dicken Oels; er fühlt sich wie Fett an, riecht schwach und eigenthümlich, jedoch nicht unangenehm. Sein charakteristischer Geschmack ist unerträglich bitter, brennend, dann etwas erfrischend wie der von Pfeffermünz. Sein spezif. Gewicht ist 1,10 bei 20° C. Nach Reichenbach ist es der bittere Bestandtheil aller empyreumatischen Produkte.

Der Sauerstoff scheint bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf einzuwirken. Die Mennig wird durch das Picamar zu Oxyd und das Quecksilberoxyd ganz reducirt.

Das Chlor, das Brom und das Jod greifen dasselbe an und verändern es.

In der Schwefelsäure löst es sich unverändert auf, und erst in einer Hitze von 150° zersetzt sich diese Auflösung.

Die Salpetersäure zerstört dasselbe; in Essigsäure löst es sich leicht auf. Reichenbach glaubt, der bittere Geschmack der gewöhnlichen Holzsäure rühre vom Picamar her.

Es bildet mit dem Kali krystallinische Verbindungen. Diese Krystalle sind in Alkohol beinahe unlöslich. Der schwache Alkohol löst in der Wärme viel von der Verbindung des Picamars mit Kali, welches sich durch Abkühlen in weißen Krystallen wieder daraus absondert.

Sind diese Krystalle nicht ganz rein, so färben sie sich nach und nach braun oder blau; sind sie sehr unrein, so werden sie fast indigblau.

Das Kali in dieser Verbindung ist nicht neutralisirt; es reagirt immer noch alkalisch. Der Kalk, das Natron, der Baryt und das Ammoniak verbinden sich ebenfalls mit diesem Körper.

Das Picamar löst sich in allen Verhältnissen in Alkohol, Schwefeläther, Essigäther, Holzgeist und im Kreosot auf; es löst das Paraffin, den Asphalt und den Bernstein nicht auf.



Der Kautschuck löst sich darin mit Hilfe der Wärme auf, fällt aber beim Erkalten wieder heraus.

3285. Pittakall. Setzt man zu einer weingeistigen Auflösung des unreinen Picamars oder selbst des Theeröls einige Tropfen Barytwasser, so färbt sich die Auflösung plötzlich schön blau und nimmt nach 5 Minuten sogar Indigofarbe an. Diese Erscheinung rührt von der Anwesenheit einer blauen Substanz her, welche Reichenbach ebenfalls zuerst beschrieben hat.

Dieser Körper, der entweder flockig aus seinen Auflösungen niedergefallen oder durch Abdampfen gewonnen worden, vereinigt sich zu einer dunkelblauen, festen und spröden Masse wie der Indigo ist. Er nimmt auch wie dieser durch Reiben Kupferglanz an, dessen Farbe sich nach dem Grade der Reinheit ins Goldgelbe oder selbst ins Messinggelbe zieht. Der Goldglanz herrscht immer vor und fehlt nie, so daß alle Körper, auf welche man diese Substanz ausbreitet, vergoldet erscheinen.

Dieser Stoff ist geruch- und geschmacklos und wenig flüchtig. In der Hitze verkohlt er sich ohne nach Ammoniak zu riechen. Es löst sich nicht im Wasser, läßt sich aber in dieser Flüssigkeit so fein aufschlämmen, daß er durch die Filter dringt und die Flüssigkeit blau färbt.

An der Luft und im Lichte ist er unveränderlich. Schon bei gewöhnlicher Temperatur löst er sich in verdünnter Schwefelsäure und in Salzsäure auf. Durch die Salpetersäure wird er zersetzt. Die Essigsäure löst viel davon auf; die saure Auflösung ist morgenroth gefärbt und wird wieder schön blau durch überschüssig zugesetztes Alkali. Das Pittakall ist nach Reichenbach auf Säuren und Alkalien ein noch empfindlicheres Reagenz als das Lackmus.

Der Alkohol, Aether und das Eupion lösen dasselbe nicht auf. Mit essigsaurem Blei, Zinnchlorid, schwefelsaurem Kupferammoniak, essigsaurer Thonerde liefert es eine schöne blaue, ins Violette spielende Farbe. Dieser Körper könnte nach Reichenbachs Vermuthung vielleicht als Farbstoff angewendet werden.

Da die Destillation organischer Körper so eigenthümliche, bestimmt charakterisirte Produkte geliefert hat, so muß sich die Aufmerksamkeit der Chemiker in Zukunft immer mehr auf die durch diese Art des chemischen Prozesses erzeugte Substanzen richten.

Sie liefert verschiedene bekannte Substanzen, welche aufs Neue untersucht werden sollten, wie z. B. die Wachssubstanz und die realgarfarbige Substanz, welche Colin und Robiquet gegen das Ende der Destillation des Bernsteins erhalten haben.

Zusatz zu Kapitel XIV. — Kapnomor.

Außer den oben beschriebenen, in den Destillationsprodukten organischer Körper vorkommenden eigenthümlichen Substanzen hat Reichenbach noch einen neuen Stoff im Theer entdeckt, den er Kapnomor nennt *).

Eigenschaft. Das Kapnomor ist eine durchsichtige, wasserhelle und farblose Flüssigkeit, welche das Licht so stark wie das Kreosot bricht. Sein Geruch ist stark, aber angenehm und fast aromatisch. Es schmeckt anfangs sehr schwach, nachher aber beissend und wird endlich fast unerträglich, bis diese Empfindung nach und nach spurlos wieder verschwindet.

Es wiegt bei 20° C. 0,9775. Bei 185° C. und 0,718 Meter Barometerstand kocht es und verdampft dann ohne allen Rückstand. Bei 21° C. gefriert es noch nicht.

Auf Papier erzeugt es Fettflecken, die an der Luft aber wieder verschwinden, ohne eine Spur zurückzulassen.

Das Kapnomor ist ein indifferenter Körper und reagirt weder für sich, noch in Weingeist oder in Wasser, nicht auf Lakmus noch auf Curcuma.

Zum Sauerstoff zeigt es bei gewöhnlicher Temperatur keine lebhafte Verwandtschaft. Mit Hilfe eines Dochtes brennt es ruhig, aber mit rußender Flamme. In einem Platinlöffel erhitzt, entzündet es sich und verbrennt ohne allen Rückstand.

Mennig, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd wirken selbst, wenn sie mit Kapnomor erhitzt werden, nicht auf dieses ein.

---

*) [illegible] und Schw.-Seidels J. I, 1.

Salpetersäure von 1,230 färbt es dunkelbraun und wird ibei gelb; stärkere von 1,450 erhitzt sich damit und färbt s erst grün, dann braun; konzentrirte Salpetersäure braust nter Erhitzung und Ausstoßen von braunen Dämpfen heftig af und färbt das Oel unter Zersetzung klar braun.

Chlor kalt durchgeleitet wird stark absorbirt, die Flüssigkeit erwärmt sich und es scheidet sich Wasser aus, wenn avon noch im Kapnomor enthalten ist. Das Chlor selbst erändert sich in Salzsäure, die in Dämpfen fortgeht. Das apnomor wird dadurch in einen neuen öligen Körper umebildet, der ungleich schwerer und dickflüssiger, ungefärbt und i Wasser unlöslich ist. Ist das Kapnomor nur mit der gengsten Spur desjenigen Oels verunreinigt, dem das Pittaall seine Entstehung, so färbt es sich sogleich beim Eintritt r ersten Chlorblasen violett und wird später gelb, wenn es h allmählig mit Chlor sättigt.

Brom und Jod wirken ebenfalls auf Kapnomor und rändern dasselbe, während sie aufgelöst werden.

Schwefel, Selen lösen sich mit Hilfe der Wärme, Phosor aber schon in der Kälte darin auf.

Kalium und Natrium entwickeln, mit Kapnomor zusamengebracht, einige Bläschen; ersteres überzieht sich mit einer aunen Rinde, letzteres aber färbt sich nicht braun.

Schwefelsäure von 1,850 nimmt vom Kapnomor mehr s das eigene Gewicht auf, erwärmt sich dabei und bleibt ar und unzersetzt. Selbst mit etwas Wasser bis zu ⅓ ihres olums verdünnte Schwefelsäure löst noch Kapnomor auf. ie Verbindung gleicher Mengen Oels und Säure wird purrroth und klar. Erhitzt man sie bis zum Sieden, so tritt rsetzung ein und das Gemisch wird schwarz.

Vegetabilische Säuren zeigen keine besondere Reaction f das Kapnomor.

Wasser löst nur wenig Kapnomor auf, und umgekehrt t das Kapnomor auch etwas Wasser auf.

Kali wird weder im wasserfreien noch im hydratischen stand, selbst in der Siedhitze nicht vom Kapnomor aufgemmen, aber bei mehrtägiger Berührung mit demselben den sich braune Flocken, wie beim längern Liegen des Ka-

liums in Steinöl. Kalilaugen von jeder Konzentration wirken nicht auf das Kapnomor, welches ganz frei darin bleibt. Natrium wirkt wie Kali, nur erzeugt es als trocknes Hydrat die braunen Flocken weit langsamer.

Kalk- und Barythydrat reagiren weder kalt noch siedend auf das Kapnomor. Ebenso wenig wirkt Ammoniakflüssigkeit darauf ein.

Alkohol und Aether lösen das Kapnomor in jedem Verhältniß auf; selbst wasserhaltiger Weingeist ist noch ein gutes Lösungsmittel für dasselbe.

Sehr leicht lösen sich in Kapnomor: Terpentinöl, Kreosot, Kampher, Naphthalin, Paraffin, Stearin, Cholesterin, Cetin und Myricin.

Mehrere Harze, wie Mastix, Benzoe, Guajak, und Colophonium werden ebenfalls aufgelöst. Kautschuk wird kalt stark aufgeschwellt, löst sich aber in mehreren Wochen nicht darin auf; erhitzt man aber das Oel, so löst es dasselbe in wenigen Minuten vollständig auf; wenn es vorher in kaltem Kapnomor aufgeschwellt worden; außerdem geht die Auflösung langsamer vor sich. Wird diese Kautschukauflösung auf eine Glasplatte gebracht und erhitzt, so verdampft das Lösungsmittel und das Kautschuk bleibt unverändert zurück. Wird das Kapnomor nicht ganz rein angewendet, so bleibt das Kautschuk beim Erhitzen der Lösung klebrig zurück, was von einem Reste eines nicht trocknenden Oels herrührt. Ohne Zweifel ist es daher vorzüglich das Kapnomor, welchem das Steinkohlenöl und alle empyreumatischen Oele ihre relative Auflösungskraft auf das Federharz verdanken.

Bereitung. Man rektifizirt rohen Buchentheer oder andern Theer von der trocknen Destillation in der Weise, daß man die Destillation abbricht und diejenigen Theile, welche leichter als Wasser sind, absondert, und die andern, welche schwerer sind, in Arbeit nimmt. Man mengt diese so lange mit kohlensaurem Kali, als noch unter Umschütteln ein Aufbrausen erfolgt, wodurch die Essigsäure abgeschieden wird. Das Oel trennt man und mengt es mit kalter Aetzkalilauge von 1,20 sp. Gew., wobei man fleißig schüttelt und endlich



dukte abgesondert aufgefangen werden, welche beim Erkalten Naphthalin in beträchtlicher Menge liefern. Um dieses zu reinigen, braucht man es nur zweimal in Alkohol aufzulösen und die Krystalle jedesmal zwischen Leinwand auszudrücken.

Laurent bemerkt ferner noch, daß wenn das naphthalinhaltige Oel einige Zeit der Einwirkung des Chlors ausgesetzt wird, noch mehr als zuvor von demselben liefert; ohne Zweifel verändert also das Chlor eines der Oele, welche das Naphthalin aufgelöst erhalten.

Wirkung des Broms auf das Naphthalin.

5271. Gießt man einige Tropfen Brom auf das Naphthalin, so findet augenblicklich eine sehr lebhafte Reaction statt, das Gemenge erwärmt sich, es entbindet sich Bromwasserstoffsäure und ein öliges Produkt entsteht, welches nach Laurent ungefähr enthält:

		Durch den Versuch gefunden
40 At. Kohlenstoff . .	49,6	50,9
13 At. Wasserstoff . .	2,6	2,9
3 At. Brom . . .	47,8	46,2
	100,0	100,0

Dieses Oel ist offenbar ein Gemenge oder vielleicht eine Verbindung von zwei Körpern und sollte zur Formel $C^{30} H^{14} Br^{2} + C^{40} H^{12} Br^{4}$ haben. Die erste dieser Verbindungen ist noch nicht für sich allein dargestellt worden; dagegen erhält man die zweite auf verschiedene Art leicht rein und krystallisirt, besonders wenn man das erwähnte Oel destillirt. Man erhält Bromwasserstoffsäure, ein bromhaltiges Oel, Kohle und gegen das Ende der Destillation die Krystalle der erwähnten Verbindung.

Diese Kryställe bilden sich noch leichter, wenn man Brom im Ueberschuße nach und nach auf Naphthalin einwirken läßt. Es findet ein starkes Aufbrausen statt, welches von Bromwasserstoffsäure herrührt, die sich entwickelt; die anfangs flüssig gewordene Masse erstarrt später. Löst man dieses Produkt in Alkohol auf und läßt es nachher krystallisiren, so erhält man prismatische sechsseitige Nadeln. Nachdem es also gereinigt worden, ist es weiß, geruchlos, im

muß es zuvor aufs Neue mit konzentrirter Kalilaug
1,20 versetzt und anhaltend stark geschüttelt, dann g
von der Lauge abgenommen und destillirt werden.
Destillat erscheint jetzt farblos. Man mischt hierauf v
tig und allmählig unter beständigem Umrühren ein g
Volum mit dem Oele; es erhitzt sich dabei, kocht aber
bräunt sich auch nicht, entwickelt kaum einige Spur
schweflichter Säure und bleibt klar, färbt sich aber rot
die vorhergehende Arbeit gut vollbracht, so löst sich d
ohne allen Rückstand im Vitriolöl ohne Trübung, un
nach einiger Zeit ein klares weißes Oel auf der Ob
des Gemisches abzusondern. Erschiene ein solches b
so wäre es unreines Eupion, und ein Beweis, daß d
handlung mit stufenweise schwächern Laugen unvoll
vollbracht worden wäre. Die schwefelsaure Lösung lä
einige Stunden stehen, bis sie kalt geworden und mi
dann mit einer doppelten Menge Wasser. Sie er
und trübt sich und scheidet nach der Klärung eine
Menge Oel aus, das darüber schwimmt, dann abgen
und entfernt wird. Hierauf neutralisirt man die M
mit Ammoniak, läßt sie ruhig sich klären, schöpft das W
was sich ausscheidet, ab, und bringt sie klar in eine (
torte zum Destilliren. Es geht erst ammoniakalische
ser über und eine kleine Menge Oel, die man beide we
te[illegible]. Darauf folgt die größere Menge fast reines
Zuletzt wenn der Rückstand anfängt trocken zu werde
bei verstärkter Hitze Oel über, das an das Ammon
[illegible]gebunden war. Man sammelt dieses, löst es noch
[illegible]der Menge Vitriolöl auf, verdünnt es mit Wasse
[illegible]ärt mit Ammoniak, destillirt die Mischung, die n
[illegible]kalisches Wasser, aber kein darüber schwimm
[illegible] liefert und treibt endlich von dem trocknen,
[illegible]uren Ammoniak das gebundene Oel für s
[illegible] es jetzt mit etwas Kalilauge und desti
[illegible] Mal mit Wasser bei schwacher Siedhitz
[illegible] der Vorsicht, die Vorlage zu wechseln u
[illegible] zu endigen, wenn das übergehende
[illegible] von 0,98 erreicht und in der Siedhitze

aus der mittelst Alkohol bereiteten Auflösung krystallisiren, so erhält man endlich eine reine Substanz, welche in Nadeln mit rhomboidaler Grundfläche krystallisirt. Sie gleicht übrigens dem Chloronaphthales, mit dem es auch der Zusammensetzung nach übereinstimmt; dagegen schmilzt sie erst bei 44°, weshalb man sie leicht von diesem wird scheiden können, vorausgesetzt, daß man es mit reinen Substanzen zu thun hat.

Ueberchloronaphthales. (Perchloronaphtalèse.) Behandelt man das vorhergehende, durch Einwirkung des Feuers erzeugte Produkt mit einem Strom trocknen Chlorgases bei gewöhnlicher Temperatur, so verbindet sich dieses Gas mit ihm, ohne daß sich Salzsäure dabei entbindet und bildet damit eine starre Verbindung, von welcher man jede Spur Oel abscheidet, indem man sie mit etwas kaltem Aether wäscht. Wird der beim Waschen bleibende Rückstand in Aether aufgelöst, so krystallisirt er daraus wieder beim Erkalten in kleinen starkglänzenden Prismen mit rhomboidaler Basis.

Das Ueberchloronaphthales ist farblos, unlöslich im Wasser, wenig auflöslich im Alkohol, löst sich dagegen etwas mehr im Aether auf. Es schmilzt bei 141° und erstarrt wieder beim Erkalten zur blättrigen Masse. Man kann es destilliren, ohne daß es dadurch eine Veränderung erlitte. Gegen die Reagentien verhält es sich wie das Chloronaphthales.

Es enthält

40 At. Kohlenstoff	.	25,4
12 At. Wasserstoff	.	1,2
20 At. Chlor	. . .	73,4
		100,0

Es besteht dasselbe sonach aus einem Atom Chlornaphthales und aus 16 Atomen Chlor.

3273. Chlornaphthalin. So nennen wir das feste Produkt, welches sich bildet, wenn man das Naphthalin mit Chlor behandelt, ohne es jedoch zu erwärmen. Man erhält es anfangs unrein noch mit etwas Naphthalin oder mit einem in kaltem Aether leicht löslichen Oel gemischt. Das starre Chlorid bleibt als weißes krystallinisches Pulver zurück; löst

Kapitel XV.

Aetherisches Zitronenöl und Verbindung[en] desselben.

Thenard, Mém. d'Arcueil, II, 32. — Th. v. Sauss[ure] Ann. de Ch. et Ph. XIII, 259, — J. Dumas, Schweigg.. Se[idel] J. LXVI, 99. — Blanchet, u. Sell, Pogg. Ann. XXIX, 14[...]

3286. Dieses Oel, so wie die meisten derjenigen O[ele], welche man aus den Früchten der Bäume von der Fam[ilie] Citrus gewinnt, wird gewöhnlich durch Auspressen der äu[ßern] Schale der Zitronen gewonnen. Man reibt zu dem Endz[weck] den gelben Theil der Schale, preßt dann das geriebene [zwi]schen zwei dicken und ebenen Glasplatten und sammelt d[ann] das abfließende Oel. Man bereitet es auch, gleich den m[ei]sten übrigen ätherischen Oelen durch Destillation der Sch[ale] mit Wasser. Das Produkt, je nachdem es auf die eine o[der] andere Weise erhalten worden, besitzt etwas verschiedene Eig[en]schaften. Das durch Auspressen erhaltene Oel riecht stets [...] feiner und angenehmer, dagegen aber ist es immer et[was] trübe und der Veränderung leicht unterworfen, wegen e[ines] Schleimgehaltes. Das durch Destillation erhaltene ist v[oll]kommen klar und der Veränderung nicht unterworfen.

Das Zitronenöl ist ein leicht flüssiges Liquidum von [an]genehmem Geruche nach Zitronen. Die gelbe Farbe, we[lche] es anfänglich hat, verschwindet gänzlich, wenn es meh[rere] Male mit Wasser rektifizirt wird. Es kocht bei 174° C. [Nach] Blanchet und Sell geht schon bei 167° etwas über, [aber] erst bei 173° fängt es an wirklich zu kochen.

Das spez. Gewicht des reinen Oels ist 0,847 bei [...] Das gewöhnliche Oel setzt, wenn man es in eine Kälte [von] 20° unter Null bringt, weiße Krystalle ab, die man noch n[icht] näher kennt; hat man es zuvor aber rektifizirt, so bleib[t]



kommen klar und durchsichtig bei dieser Temperatur. Im
'erfreien Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen auf;
· 100 Th. Alkohol von 0,837 lösen bei 16° C. nur 14 Th.
›n auf.

Das Zitronenöl gehört zu denjenigen ätherischen Ölen,
he nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen; bei der
lyse fand ich es gerade wie das Terpentinöl zusammen-
ßt, nur mit dem Unterschiede, daß es halb so stark ver-
tet ist. Es enthält sonach

20 At. Kohlenstoff . .	765,2	88,5
16 At. Wasserstoff . .	100,0	11,5
	865,2	100,0

Das Cedroöl und Bergamottöl zeigten mir dieselbe Zu-
mensetzung. Daß Pomeranzenöl habe ich nicht untersucht,
cheint mir aber ebenso zusammengesetzt zu seyn.

Nach Blanchet und Sell enthielte das Zitronenöl
i isomerische Oele; das eine bildet mit Salzsäure eine
tallisirte, in Alkohol lösliche Verbindung; die andere bil-
mit dieser Säure eine unkrystallisirbare Verbindung,
he der Alohol zersetzt. Das erste dieser Oele nennen sie
onyl und das zweite Citryl analog dem Benzoyl. Da
: zwischen diesen Substanzen und dem Benzoyl nicht die
ngste Aehnlichkeit statt findet, so sind diese Benennungen
oerflich, denn sie geben einen ganz falschen Begriff von
Beziehungen dieser Körper untereinander. Ich habe
ɪer schon den Namen Citren für die Basis der krystalli-
ıren Verbindung vorgeschlagen und werde hier auch die-
Namen gebrauchen. Die andere aber muß man erst
:r untersuchen, ehe man ihr einen Namen giebt.

Wegen dieser gleichen Zusammensetzung mit dem Ter-
inöl bietet die Dichtigkeit des Dampfes der Zitronenöls
ganz besonderes Interesse dar. Ich habe mehrere Male
'lbe zu bestimmen gesucht, aber stets ohne Erfolg, denn
Oel verändert und färbt sich sehr auffallend bei der star-
Erhitzung, welche zur Dichtigkeitsbestimmung des Dam-
erforderlich ist, oder vielleicht auch durch die vereinte
kung dieser hohen Temperatur und der im Ballon ent-
:nen Luft. Uebrigens läßt die Zusammensetzung des künst-

gerade so viel Schwefelsäure als zur Fällung des Barytsalzes erforderlich ist, und konzentrirt dann die filtrirte Flüssigkeit unter dem Rezipienten der Luftpumpe über einem Gefäß mit Schwefelsäure.

Die Schwefelnaphthalinsäure ist eine farblose krystallinische harte und spröde Masse, welche keinen Geruch hat, aber bitterlich sauer hintennach metallisch schmeckt. Sie schmilzt noch unter 100° und krystallisirt wieder beim Erkalten.

In einem Destillirapparat noch stärker erhitzt, färbt sie sich roth, giebt Wasser und Schwefelsäure. Steigert man die Temperatur noch weiter, so wird die Säure braun und giebt etwas unverändertes Naphthalin; zuletzt färbt sie sich schwarz und entbindet etwas schweflichte Säure und Naphthalin; allein der kohlige Rückstand, wenn gleich er bis zur Rothglut erhitzt wird, enthält noch immer Schwefelnaphthalinsäure, welche man mittelst Wasser ausziehen kann.

Im Kontakte mit der Luft erhitzt, entzündet sich die krystallisirte Säure und brennt mit rußender Flamme. Sie ist sehr zerfließlich und löst sich in allen Verhältnissen im Wasser auf. Auch im Alkohol, Terpentinöl und Olivenöl löst sie sich auf.

3275. Schwefelnaphthalinsaure Salze (Sulphonaphtalates.) Sie sind alle im Wasser löslich und die meisten lösen sich auch im Alkohol auf. Sie haben einen bittern fast metallischen Geschmack, entzünden sich leicht und brennen mit Flamme. Erhitzt, verlieren sie ihr Krystallisationswasser, liefern dann Naphthalin und zuletzt schweflichte Säure und Kohlensäure; in der Retorte bleibt eine Kohlenmasse zurück, welche ein Sulphat oder ein Schwefelmetall enthält, je nach der Natur der Basis und der zur Zersetzung des Salzes angewandten Temperatur.

Man kann diese Salze auch aus nicht gereinigter Säure bereiten; man braucht dann nur die Säure mit der Basis zu sättigen, dann zur Trockne abzudampfen und den Rückstand durch Alkohol zu behandeln, der das schwefelnaphthalinsaure Salz auflöst und das Sulphat zurückläßt.

Schwefelnaphthalinsaures Kali. Es krystallisirt in zarten perlmutterglänzenden und fettig anzufühlenden Na-

vollkommen klar und durchsichtig bei dieser Temperatur. Im wasserfreien Alkohol löst es sich in allen Verhältnissen auf; aber 100 Th. Alkohol von 0,837 lösen bei 16° C. nur 14 Th. davon auf.

Das Zitronenöl gehört zu denjenigen ätherischen Ölen, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen; bei der Analyse fand ich es gerade wie das Terpentinöl zusammengesetzt, nur mit dem Unterschiede, daß es halb so stark verdichtet ist. Es enthält sonach

20 At. Kohlenstoff . .	765,2	88,5
16 At. Wasserstoff . .	100,0	11,5
	865,2	100,0

Das Cedroöl und Bergamottöl zeigten mir dieselbe Zusammensetzung. Daß Pomeranzenöl habe ich nicht untersucht, es scheint mir aber ebenso zusammengesetzt zu seyn.

Nach Blanchet und Sell enthielte das Zitronenöl zwei isomerische Oele; das eine bildet mit Salzsäure eine krystallisirte, in Alkohol lösliche Verbindung; die andere bildet mit dieser Säure eine unkrystallisirbare Verbindung, welche der Alohol zersetzt. Das erste dieser Oele nennen sie Citronyl und das zweite Citryl analog dem Benzoyl. Da aber zwischen diesen Substanzen und dem Benzoyl nicht die geringste Aehnlichkeit statt findet, so sind diese Benennungen verwerflich, denn sie geben einen ganz falschen Begriff von den Beziehungen dieser Körper untereinander. Ich habe vorher schon den Namen Citren für die Basis der krystallisirbaren Verbindung vorgeschlagen und werde hier auch diesen Namen gebrauchen. Die andere aber muß man erst näher untersuchen, ehe man ihr einen Namen giebt.

Wegen dieser gleichen Zusammensetzung mit dem Terpentinöl bietet die Dichtigkeit des Dampfes der Zitronenöls ein ganz besonderes Interesse dar. Ich habe mehrere Male dieselbe zu bestimmen gesucht, aber stets ohne Erfolg, denn das Oel verändert und färbt sich sehr auffallend bei der starken Erhitzung, welche zur Dichtigkeitsbestimmung des Dampfes erforderlich ist, oder vielleicht auch durch die vereinte Wirkung dieser hohen Temperatur und der im Ballon enthaltenen Luft. Uebrigens läßt die Zusammensetzung des künst-

lichen Zitronenkamphers, verglichen mit dem des Ter[...] ölkamphers wenig Zweifel über den Zustand der K[...] sation der Elemente, welche beide Oele bilden.

3287. **Künstlicher Kampher des Zitrone[...]** Man erhält diesen Körper, indem man salzsaures Gas [...] tronenöl leitet. Die Salzsäure wird in beträchtlicher [...] absorbirt und das Oel verwandelt sich großentheils in [...] lichen Kampher, wenn es gehörig rektifizirt ist und sel[...] gehalten wird, und wenn ferner die hineinströmende Sal[...] vorher getrocknet worden. Sobald die Operation be[...] ist, sammelt man auf einem Filter die entstandenen Kr[...] Die Mutterlauge in einer Schale der Luft ausgesetzt, e[...] bald. Wiederholt man diese Operation nach und na[...] den neuen Mutterlaugen, so erhält man neue Krystall[...] mehr künstlichen Kampher als man dem Gewichte nach [...] nenöl angewendet hat. Uebrigens bleibt stets eine va[...] Menge des flüssigen Produktes von aromatisch thymia[...] lichem Geruch zurück, welches mehr Salzsäure als das [...] Produkt zu enthalten scheint.

Der künstliche Zitronenkampher ist im reinem Zu[...] vollkommen weiß, riecht schwach und unangenehm. [...] Saussure krystallisirt er in rechtwinkeligen vierseitigen [...] men. Diese Krystalle sind blättrig und perlmutterglä[...]

Dieser Kampher schmilzt bei 41°, folglich leicht in [...] dem Wasser, welches ihn von überschüssiger Salzsäur[...] nigt, die zuweilen vorhanden seyn kann, welche ihn aber [...] verändert. Die geschmolzene Verbindung krystallisirt [...] beim Erkalten zur stark glänzenden Masse.

Dieser Körper zersetzt sich durch Destillation theil[...] und zwar um so mehr, je langsamer die Destillation vo[...] geht. Das übergehende Produkt enthält ein flüchtiges, w[...] durchsichtiges Oel, welches salzsäurehaltig ist und ein[...] riable Menge Kampher enthält.

Der künstliche Zitronenkampher enthält:

20 At.	Kohlenstoff . .	57,97
18 At.	Wasserstoff . .	8,51
2 At.	Chlor	33,52
		100,00



und es läßt sich dessen Mischung genau durch die Formel
$C^{20} H^{16} + Ch^2 H^2$
ausdrücken. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das ätherische Oel mit der Säure zu gleichen Volumen verbunden.

Der Zitronenkampher würde sonach aus einem Volum Salzsäure und einem Volum Kohlenwasserstoff bestehen, welcher Letztere seinerseits aus fünf Volumen Kohlenstoff und vier Volumen Wasserstoff zusammengesetzt ist. Es findet hier dasselbe Verhältniß statt, wie bei der Basis des künstlichen Terpentinölkampfers, aber mit halb so großer Verdichtung. Diese beiden Oele sind also isomerisch, weil sie aus denselben Elementen bestehen, in demselben Verhältniß miteinander verbunden, aber mit verschiedener Sättigungskapazität.

Wie der Terpentinölkampher, zersetzt sich auch der Zitronenkampher durch Alkalien und liefert ein Oel, das meiner Analyse zufolge, gerade so zusammengesetzt ist, wie das ursprünglich angewandte Oel.

ab, welche man auf Leinwand bringt, auspreßt und hierauf mit Alkohol behandelt, welcher den Rest der öligen Substanz, so wie das Naphthalin auflöst und dagegen fast alles Paranaphthalin zurückläßt. Man destillirt dieses sodann zwei bis dreimal, und erhält es so ganz rein.

Das dritte und vierte Produkt werden verschieden behandelt. Man löst sie in der kleinst möglichen Menge Terpentinöl auf und setzt die Auflösung einer Kälte von 10° unter Null aus. Das Paranaphthalin krystallisirt und kann leicht durch Pressen zwischen Leinwand von dem Lösungsmittel gesondert werden. Man wäscht es hierauf mit Alkohol und reinigt es vollends durch Destillation.

Das also gereinigte Paranaphthalin schmilzt erst bei 180°, während das Naphthalin bei 79° flüssig wird. Es kocht erst bei einer Temperatur, welche 300° übersteigt, während das Naphthalin schon bei 212° kocht. Die Dichtigkeit seines Dampfes ist 6,732.

Das Paranaphthalin ist im Wasser unlöslich, löst sich kaum im Alkohol, selbst im kochenden nicht auf und unterscheidet sich dadurch vom Naphthalin, welches sich reichlich im warmen Weingeist auflöst.

Der Aether verhält sich wie der Alkohol. Das beste Lösungsmittel für diese Substanz ist das Terpentinöl.

Die Schwefelsäure löst das Paranaphthalin auf und färbt sich dadurch schmutzig grün.

Die Salpetersäure greift es an, und es bildet sich eine Menge salpetriger Dämpfe, wobei zuletzt ein Rückstand bleibt, der sich wenigstens zum Theil in unregelmäßig geformten Nadeln sublimirt.

Die Zusammensetzung des Paranaphthalins ist sehr merkwürdig, denn sie ist der des Naphthalins ganz gleich; bei Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes findet man, daß drei Volume Naphthalin nur zwei Volume Paranaphthalin repräsentiren. Diese Verdichtung stimmt auch ganz mit dem Unterschiede in der Flüchtigkeit überein, welche zwischen beiden Substanzen existirt. Das Paranaphthalin, welches eine geringere Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit als das Naphthalin besitzt, ist auch mehr verdichtet als dieses, oder mit andern

hol löst zwei Fünftel seines Gewichtes davon auf. Von käuflichem Weingeist braucht man dagegen fünf und zwanzig Theile, um einen Theil des Oels aufzulösen. Der Schwefelkohlenstoff und der Schwefeläther lösen es in allen Verhältnissen auf. Das Kalium kann darin unverändert aufbewahrt werden. Es löst den Schwefel und den Phosphor auf; es absorbirt das Chlor und wird dadurch trübe und klebrig. Auch das Jod löst es auf und färbt sich; aber wenn man einige Tropfen Oel auf Jod fallen läßt, so entbindet sich Wärme und Hydriodsäure wird sogleich gebildet.

Die konzentrirte Schwefelsäure färbt das Oel hyacinthroth und ertheilt ihm Harzkonsistenz, dabei erhitzt sich das Gemenge stark. Die schwache Salpetersäure verwandelt es in eine Harzsubstanz; die konzentrirte Säure greift es schnell an, unter Bildung von Gas und vielen Dämpfen.

Die Salzsäure verbindet sich mit ihm und bildet ein krystallisirbares Salz. Es löst die Bernsteinsäure, Benzoesäure und Cyanwasserstoffsäure auf, ohne sich jedoch damit zu verbinden. Die Eigenschaften dieses Oels, so wie eine Analyse desselben von Henry und Plisson, haben gelehrt daß dasselbe keinen Sauerstoff enthält. Neuere Untersuchungen von Blanchet haben uns mit seiner Natur besser bekannt gemacht; es ist mit dem Zitronenöl isomerisch und ist wie dieses aus $C^{20} H^{16}$ zusammengesetzt und zwar ganz mit derselben Kondensation.

3289. Salzsaures Kopaivaöl. Läßt man einen Strom trocknes salzsaures Gas in Kopaivaöl gehen, so setzen sich Krystalle ab und es bleibt ein öliges rauchendes Produkt zurück, das mit Säure gesättigt ist.

Die Krystalle sind farblos, riechen nach Kampher, schmecken aromatisch bitter und lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol auf. Die Salpetersäure löst sie unverändert auf. Die Schwefelsäure greift sie nicht an. Bei 54° schmelzen sie und bei 185° kochen sie.

Diese Verbindung, welche wirklich vom salzsauren Zitronenöl durch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften sich unterscheidet, ist jedoch nach Blanchet in gleichem

Verhältniß zusammengesetzt und läßt sich durch die Formel $C^{20} H^{16} Ch^{2} H^{2}$ ausdrücken.

3200. **Kapaivasäure.** Zur Vermeidung der Umschreibungen, nennen wir so das krystallisirbare saure Harz, von welchem bereits oben die Rede war.

Um es krystallisirt zu erhalten, löst **Schweitzer** neun Theile Kapaivabalsam in zwei Theilen Ammoniak auf und stellt das Gemisch an einen kalten und ruhigen Ort. Wenn die sich bildenden Krystalle nach einiger Zeit herausgenommen, mit Aether gewaschen und in Alkohol wieder aufgelöst werden, erhält man durch freiwilliges Verdunsten die reine Kapaivasäure. Es ist nicht vollkommen erwiesen, daß dieses krystallisirbare Produkt und das im Petroleum lösliche Harz identisch sind, und dieß Letztere könnte noch mehrere Produkte enthalten.

Rose hat neuerlich dieses krystallisirbare Harz untersucht und gefunden, daß es sich mit den Basen verbindet und Substanzen liefert, welche alle Eigenschaften der Salze haben. Es ist sonach eine wahre Säue, welche geradeso wie das Kolophon zusammengesetzt ist, nämlich aus $C^{80} H^{64} O^{4}$.

Um sein Atomgewicht zu bestimmen, hat **Rose** das Salz analysirt, welches es mit Silberoxyd bildet. Man bereitet dasselbe, indem man eine weingeistige Auflösung von salpetersaurem Silber in eine Auflösung des Harzes in Alkohol gießt. Giebt man etwas Ammoniak hinzu, so fällt eine Verbindung von Harz mit Silberoxyd nieder, welche sich in einem Ueberschuß von Ammoniak vollständig wieder auflöst. Der Niederschlag ist krystallisirt und behält seine krystallinische Beschaffenheit bei, selbst nach dem Austrocknen. In Alkohol ist er wenig löslich.

Nach **Rose's** Analyse enthält die Säure viermal mehr Sauerstoff als das Oxyd, und das kopalsaure Silberoxyd wird ausgedrückt durch die Formel.

$$C^{80} H^{64} O^{4}, Ag O.$$

Die Kapaivasäure liefert mit Bleioxyd und Kalk Verbindungen von sehr bestimmter Zusammensetzung. Diese Salze sind ganz ähnlich zusammengesetzt wie das Silbersalz.



Man hat seit langer Zeit die Produkte untersucht, welche sich bilden, wenn das in Naphtha lösliche Kapaivaharz mit Mineralbasen sich verbindet.

Mit Kali bildet dieses Harz eine lösliche bittere Verbindung von unangenehmem Geruch, welche leicht durch Säuren zersetzt wird. Das Natron verhält sich auf gleiche Weise.

Mit dem Ammoniak bildet es eine im Aether und Alkohol lösliche Verbindung, die sich aber nicht im Wasser auflöst. Durch doppelte Wahlverwandtschaft kann man alle übrigen Verbindungen darstellen, welche im Wasser nicht löslich sind. Das Magnesiasalz, welches man aus kapaivasauren Kali und schwefelsauren Magnesia erhält, ist ein Niederschlag, der sich kneten läßt und nach dem Trocknen ziemlich kohärent ist.

Die essigsauren Salze der letzten Abtheilungen werden durch eine Weingeistlösung der Kapaivasäure gefällt. Der Alkohol löst die meisten im Wasser unlöslichen kapaivasauren Salze. Der Aether löst beinahe alle diese Salze auf.

Aus den Untersuchungen, welche mit dem Kapaivabalsam angestellt worden, geht klar hervor, daß er eines oder mehrere Oele enthält, welche mit dem ätherischen Zitronenöl isomerisch sind und die, indem sie sich oxydiren, Harze bilden, welche mit dem Kolophon selbst wieder isomerisch sind.

Kapitel XVII.

Terpentinöl und seine Verbindungen.

Kind, Trommsdorff Journ. der Pharm. XI, 2, 132. und Trommsdorff ebendas. XI, 2, 135. — Clusel, Chomet und Boullay, Ann. de Chim. LI, 270. — Thenard, Mém d'Arcueil II, 26. — Th. v. Saussure, Ann. de Chim. et Ph. XIII, 239. — Oppermann, a. a. O. XXXXVII, 225. Dumas, Poggend. Ann. XXIX, 125. Blanchet und Sell, Journ. de Pharm. XX, 224. — Boissenot u. Persoz, ebendas. II, 214.

3291. Das Terpentinöl wird durch Destillation mit Wasser aus einem fast flüssigen weichen Harze gewonnen, welches man im Handel unter dem Namen Terpentin kennt und das von verschiedenen Pinusarten herrührt.

So wie das Terpentinöl im Handel vorkommt, enthält es mehr oder weniger Harz, das durch die Einwirkung der Luft gebildet worden, und um es ganz rein zu haben, muß man es noch einmal mit Wasser oder wenigstens bei sehr niedriger Temperatur destilliren.

Im reinen Zustand ist es farblos, klar, leichtflüssig und besitzt einen besondern unangenehmen Geruch. Bei 22° hat es nach Saussure ein spez. Gewicht von 0,86. Bei 156° fängt es an zu kochen.

Das Terpentinöl ist durch viele Chemiker analysirt worden: Die Analysen aber bieten sehr verschiedene Resultate dar, was nur allein vom Wasser herrührt, welches mit dem Terpentinöl gemengt seyn kann. Diese Eigenschaft erklärt zur Genüge, warum einige Chemiker 4 bis 5 Prozente Sauerstoff in diesem Oele gefunden haben, während es doch im reinen Zustand gar nichts davon erhält.

Um es ganz rein herzustellen, muß man das käufliche Terpentinöl mit etwas Aetzkalk schütteln, um es von Säure und Wasser zu befreien. Man sondert hierauf den Kalk und



destillirt vorsichtig. Das erhaltene Produkt wird zum zweiten Mal destillirt und dann 24 Stunden lang mit zerstoßenem Chlorcalcium digerirt, das sich des Wassers bemächtigt, welche das Oel noch zurückgehalten haben könnte. Ich habe bis jetzt gefunden, daß das also gereinigte Terpentinöl stets auf gleiche Weise zusammengesetzt ist. Aus Blanchet's und Sell's Versuchen und aus den Gesammtbeobachtungen, welche man hinsichtlich der Einwirkung der Salzsäure auf dieses Oel gemacht hat, geht aber nichts destoweniger hervor, daß es zwei oder mehrere verschiedene Oele enthält, welche aber wahrscheinlich isomerisch sind. Dieser Gegenstand muß aufs Neue wieder untersucht werden, was nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse um so leichter ist. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Terpentinöls wurden an einem gewöhnlichen rektifizirten Oel näher bestimmt. Meiner Analyse zufolge enthält es

40 At. Kohlenstoff . .	1530,40	88,5
32 At. Wasserstoff . .	200,00	11,6
	1730,40	100,0

Die Dichtigkeit seines Dampfes habe ich mehrere Male bestimmt und stets 4,765 oder 4,764 gefunden; die Rechnung aber giebt:

10 Vol. Kohlenstoffdampf . .	4,213
8 Vol. Wasserstoff	0,550
	4,763

3292. Salzsaures Terpentinöl. Unter den verschiedenen Verbindungen, welche das Terpentinöl mit den Säuren zu bilden scheint, ist die sog. salzsaure besonders merkwürdig und hat die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf sich gezogen. Die Verbindung, welche beide Substanzen miteinander bilden, wurde künstlicher Kampher genannt und von Kind zuerst dargestellt.

Um sie zu erhalten, leitet man trocknes salzsaures Gas in Terpentinöl, welches man mit Eis umgiebt. Ohne die Abkühlung erhitzt es sich und die Salzsäure wird dann nicht vollkommen absorbirt. Man läßt die Masse 24 Stunden lang ruhig stehen und erhält dann ein größeres oder geringeres Quantum einer weißen krystallinischen Substanz, welche

sich aus einer braunen und rauchenden Mutterlauge absetzt. Die Chemiker, welche das Terpentinöl in künstlichen Kampher zu verwandeln suchten, sind gar nicht über die Menge einig, welche man daraus erhalten kann; einige behaupten, das Terpentinöl liefert nur ein Viertel seines Gewichtes, andere dagegen wollen das Drittel oder die Hälfte erhalten haben. Endlich hat Thenard, der den Versuch äußerst sorgfältig anstellte, gefunden, daß 100 Th. Terpentinöl selbst bis 110 Th. krystallisirten Kampfer geben; diese 100 Th. ätherisches Oel hatten beinahe ein Drittel ihres Gewichtes Salzsäure absorbirt und der Kampher hatte durch Auspressen ein saures, farbloses, rauchendes Liquidum abgegeben, welches ungefähr ein Fünftel des angewandten Terpentinölgewichtes betrug.

Dieser Unterschied in der erzeugten Kamphermenge hängt von einem durch Blanchet und Sell bezeichneten Umstand ab. Diese Chemiker nehmen nämlich an, daß das Terpentinöl zwei isomerische Oele enthält, welche alle beide sich mit den Säuren verbinden können. Das eine derselben würde den eigentlichen künstlichen Kampher und das andere eine liquide Verbindung bilden. Diese Letztere ist noch nicht untersucht worden, aber seine Existenz, die nicht mehr zweifelhaft ist, erklärt nunmehr genügend die oben angedeuteten Verschiedenheiten im Verhalten gegen Salzsäure; denn im käuflichen Terpentinöl variirt wahrscheinlich das Verhältniß dieser isomerischen Oele.

Der künstliche Terpentinölkampher besteht aus

40 At. Kohlenstoff . .	70,03
34 At. Wasserstoff . .	9,72
2 At. Chlor	20,25
	100,00

und diese Zusammensetzung läßt sich durch die Formel $C^{40} H^{32}$, $Ch^2 H^2$ ausdrücken, nämlich durch gleiche Volume Oel und Säure.

Da diese Analyse mit derjenigen nicht übereinstimmte, welche Oppermann lieferte, so wurde sie mit Kampher vorgenommen, welcher aus wohl gereinigtem Terpentinöl berei-



:et worden und den ich vorher selbst mit aller erdenklichen Sorgfalt rein herzustellen bemüht war.

Der künstliche Kampher oder eigentlich das salzsaure Terpentinöl bildet schneeweiße, mehr oder minder voluminöse Krystalle, je nach der Sorgfalt, die man auf die Krystalli'ation verwendete; er riecht eigenthümlich und zwar ähn'ich dem gewöhnlichen Kampher. Diese Substanz schmilzt bei einer Wärme, die 100° übersteigt; der Alkohol von 0,806 'öst bei 14° den dritten Theil seines Gewichtes auf, und wenn man die Auflösung bei höherer Temperatur sättigt, so 'rystallisirt der Ueberschuß beim Erkalten heraus. Dieser Körper ist flüchtig, aber erleidet dabei eine Veränderung, denn versucht man ihn in einer Retorte zu destilliren, so ist das erhaltene Produkt immer sauer und riecht stark nach Salzsäure, woraus man auf partielle Zersetzung schließen darf.

Oppermann zeigte, daß der künstliche Kampher, der durch Kalk zersetzt wird, sich in Chlorcalcium und Wasser verwandelt, während sein Kohlenwasserstoff frei wird. Dieser Versuch gelang sehr gut, wenn man im Oelbad schnell ein Gemenge von künstlichem Kampher und zwei bis dreimal so viel Aetzkalk destillirte. Das erhaltene Produkt wird wieder mit Aetzkalk gemengt und auf dieselbe Weise noch fünf oder sechsmal destillirt. Man erhält endlich drei Viertel des angewandten Kampferggewichts in einem farblosen Oel, welches geradeso zusammengesetzt ist wie das Terpentinöl.

Um es von den noch darin befindlichen Spuren von künstlichem Kampher, die es hartnäckig zurückhält, zu reinigen, kann man es über Baryt oder über eine Legirung von Kalium und Antimon destilliren. Indem man die ersten Produkte auffängt, erhält man ein klares Oel, welches dem Terpentinöl seiner Elementarzusammensetzung der Dichtigkeit seines Dampfes und fast aller übrigen Eigenschaften nach gleicht, das aber erstarrt, wenn Salzsäure darauf einwirkt, ohne dabei einen flüssigen Rückstand zu geben. Es ist dieß die Basis des künstlichen Kamphers, das nunmehr von jenem andern Oel geschieden ist, welches dieselbe in dem gemeinen Terpentinöl begleitet.

Leitet man Salzsäure in Terpentinöl, so erzeugt sich, abgesehen von der bereits beschriebenen Substanz, eine rauchende flüssige Verbindung, welche leichter als das Wasser ist und welcher dieses seine Säure nicht entzieht. Diese Substanz hat einen eigenthümlichen sehr stechenden Geruch. Bei der Destillation giebt sie anfangs das salzsaure Gas ab, welches bloß darin aufgelöst war, dann einige Tropfen eines dicken Oels und endlich ein hellgelbes Oel, welches die Verbindung selbst zu seyn scheint. In der Retorte bleibt eine pechähnliche Masse, welche das Produkt der umgeänderten Substanz zu seyn scheint. Behandelt man die flüssige Verbindung mit kohlensaurem Natron, so bemächtigt sich dieses des Säureüberschusses und die Verbindung wird farblos und leichter. Noch ist diese Substanz nicht genau genug untersucht und selbst nicht analysirt. Die Analyse hat ihre Schwierigkeiten, denn dieses Produkt muß aus einer, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Verbindung bestehen, welche starren künstlichen Kampher enthält, der sich nur sehr schwierig wird ganz abscheiden lassen.

5295. Terpentinölhydrat. Mit diesem Namen glauben wir ganz zweckmäßig eine Substanz bezeichnen zu dürfen, welche zwar schon durch viele Chemiker beobachtet oder untersucht worden ist, über die uns aber noch immer genauere Angaben fehlen.

Geoffroy hatte durch Destillation des Terpentinöls ein krystallinisches Sublimat erhalten. Tingry hatte beobachtet, daß dieses Oel durch langes Stehen in Flaschen, deren Wände mit nadelförmigen Krystallen auskleidete. Auch Boissenot und Persoz haben Krystalle erhalten, als sie das Oel einer Kälte von 17° unter 0° aussetzten. Wahrscheinlich sind die Krystalle in beiden ersten Fällen identisch und die Letzteren bilden ein eigenthümliches Produkt, über das uns noch die nähere Kentniß fehlt.

Soviel steht jedoch fest, daß das wasserhaltige Terpentinöl, wenn es ruhig steht, Krystalle absetzt, welche sich an jedem Punkte des Gefäßes zeigen, wo sich ein Wassertröpfchen befindet. Diese hat Tingry beobachtet und man findet sie in fast allen alten Terpentinölflaschen. In einem Ballon,

welcher Terpentinöl und Wasser enthielt, habe ich ihre fortschreitende Bildung beobachten können und gesehen, wie jeder Wassertropfen sich in einigen Tagen in eine Krystallgruppe verwandelte.

Gewiß ist es auch, daß man durch Destillation eines alten Terpentinöls ein wäßriges Liquidum erhält, welches mehr oder weniger von dem nämlichen Produkte enthält.

Endlich ist es nicht unwahrscheinlich, daß diese Substanz sich auch in andern ätherischen Oelen bildet, wie z. B. in Basilikumkrautöl und bei'm Kardamomenöl, wie wir weiter unten sehen werden.

Diese Substanz ist farblos, geschmack- und geruchlos; sie krystallisirt in rhomboidalen Prismen von 84° und 96°, welche gewöhnlich sternförmige Gruppen bilden. Sie ist schwerer als Wasser. Auf glühende Kohlen geworfen, schmilzt sie und verflüchtigt sich zum weißen dicken Rauche, der nach Harz riecht. Sie schmilzt bei 150° und sublimirt 155°, allein diese beiden Punkte scheinen mir nicht genau bestimmt zu seyn. Zur Auflösung erfordert es 200 Th. kaltes Wasser, vom heißen aber bedarf es nur 22 Th., krystallisirt aber beim Erkalten wieder aus der letztern Auflösung. Der Alkohol löst es auch auf, durch Wasser aber kann es aus dieser Lösung gefäll't werden. Der Aether löst es gleichfalls auf; ferner das kochende Terpentinöl, in welchem es aber beim Erkalten noch aufgelöst bleibt; das Mohnöl löst es in der Wärme auf, beim Erkalten desselben aber krystallisirt es wieder heraus.

Die konzentrirte Schwefelsäure löst es auf, färbt sich dadurch roth und nimmt einen Moschusgeruch an; das Wasser fäll't es aus dieser Auflösung. Die konzentrirte Salpetersäure löst es in der Kälte auf und zersetzt es in der Wärme; die Essigsäure löst es sehr leicht, selbst in der Kälte auf. Es scheint, daß es mit Hülfe dieser Säure eigentlich in dem Wasser aufgelöst ist, welches mit dem Terpentinöl überdestillirt. Die Salzsäure löst es in der Wärme auf.

Destillirt man es mit syrupdicker Phosphorsänre, so erhält man Wasser und ein flüssiges Oel, welches Rosmarin- oder Kamphergeruch hat. Wahrscheinlich bemächtigt sich hier-

rosenrothes Pulver erscheinen. Das Ammoniak löst das Kreosot schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf. Gewöhnlich begleitet auch dieses Alkali das Kreosot und kann nur schwierig davon geschieden werden.

Das Kreosot löst viele Salze auf; einige schon in der Kälte, viele andere dagegen mit Hilfe der Wärme. Einige werden reduzirt, allein die meisten sondern sich beim Erkalten in Krystallen ab, wie z. B. das essigsaure Kali, Natron, Ammoniak, Blei, Zink, und die Chloride des Kalks und Zinns. Es reduzirt das essigsaure und salpetersaure Silber.

Der Alkohol, der Aether, der Schwefelkohlenstoff, das Eupion, die Bergnaphtha und der Essigäther mischen sich in allen Verhältnissen mit ihm.

Das Paraffin, obschon es gleichen Ursprung hat, zeigt wenig Verwandtschaft zum Kreosot; es löst sich darin nur dann um so leichter auf, jemehr letzteres Eupion enthält und das aufgelöste Paraffinquantum steht im geraden Verhältniß zum Eupiongehalt.

Von allen organischen Substanzen lösen sich die Harze und die Farbstoffe am besten im Kreosot auf, und zwar selbst in der Kälte löst es sie gänzlich auf. Mit Cochenille liefert es schon bei gewöhnlicher Temperatur eine gelblichrothe, mit Drachenblut eine rothe, mit rothem Santel eine rothe, mit gelbem Santel eine gelbe, mit Orseille eine purpurrothe, mit Krapp eine gelbe, mit Safran eine goldgelbe Auflösung. Mit Indigo in Berührung, löst es seinen Farbstoff, welcher sich durch Zusatz von Alkohol und Wasser wieder fällen läßt. Das Kreosot löst nur sehr wenig Kautschuk in der Siedhitze auf, unterscheidet sich daher wesentlich vom Eupion, welches diesen letztern Körper sehr leicht auflöst.

3281. Die noch nicht erwähnten Eigenschaften des Kreosots sind unbezweifelt die merkwürdigsten. Mit Eiweiß in Berührung gebracht, koagulirt dieses auf der Stelle. Gießt man in eine wäßrige verdünnte Eiweißlösung nur einen einzigen Tropfen Kreosot, so wird dieser sogleich durch weiße geronnene Eiweißhäutchen eingehüllt.

Bringt man frisches Fleisch in eine Kreosotauflösung und zieht es nach ungefähr einer Stunde wieder heraus, so

kann man es der Sonnenhitze aussetzen, ohne daß es in Fäulniß geräth; in acht Tagen trocknet es aus und riecht dann angenehm wie gutes geräuchertes Fleisch, während es eine rothbraune Farbe angenommen hat. Fische können auch auf dieselbe Weise konservirt werden. Da nun die brenzliche Holzsäure und das Theerwasser denselben Effekt hervorbringen, so kann auch kein Zweifel mehr darüber seyn, daß eigentlich das Kreosot das fäulnißwidrige Mittel dieser Flüssigkeiten sowohl als des Rauches ist.

Das Kreosot macht das Eiweiß des Blutes gerinnen; dieses Gerinnen findet auf der Stelle statt, wenn die beiden Flüssigkeiten konzentrirt sind; dagegen erfolgt es nur allmählich, wenn entweder die eine oder die andere mit Wasser verdünnt ist. Der von andern Substanzen wohl gereinigte thierische Faserstoff wird durch das Kreosot nicht angegriffen.

Die Einwirkung dieser Substanz auf den thierischen Organismus ist besonders bemerkenswerth. Auf die Zunge gebracht, verursacht sie einen heftigen Schmerz. Gießt man konzentrirtes Kreosot auf die Haut, so zerstört es die Epidermis. Insekten und Fische in eine Kreosotauflösung getaucht, sterben schnell. Auch die Pflanzen verderben, wenn sie mit dieser Auflösung begossen werden. Die giftige Wirkung ist wahrscheinlich derselben Eigenschaft zuzuschreiben, welche das Kreosot fähig macht das Fleisch gegen Fäulniß zu schützen; es macht das Eiweiß der thierischen Flüssigkeiten oder des Zellgewebes am lebenden Körper gerinnen.

Es kann sehr gut den Theer, die brenzliche Holzsäure, Dippels thierisches Oel und das brenzliche Wasser beim medizinischen Gebrauch ersetzen. Man hat in Deutschland die Anwendung des Kreosots gegen den Zahnfraß, gegen Blutflüsse, gegen gewisse Geschwüre und selbst gegen den Brustkrebs empfohlen *). Die in Frankreich damit angestellten Versuche haben jedoch nicht ganz den erwünschten Erfolg gehabt. Einige Vergiftungsfälle, welche bei diesen Behandlungen vorkamen, machen jedenfalls bei Anwendung dieses neuen Mittels die höchste Vorsicht nothwendig.

*) Reichenbach hierüber in Schweigg.-Seidels Journ. LXVIII, 57.

3282. Man hat zur Bereitung des Kreosots zwei verschiedene Verfahrungsarten angegeben: nach der einen wird es aus der brenzlichen Holzsäure und nach der andern aus dem Theer ausgeschieden; wir wollen nur das letztere Verfahren beschreiben, weil der Theer ein größeres Quantum dieser Substanz liefert und die Darstellung daraus leichter ist. Beide Methoden unterscheiden sich nur im Anfang der Operation voneinander.

Man destillirt den Holztheer in eisernen Retorten so lange, bis der Rückstand die Konsistenz des schwarzen Pechs angenommen hat. Es ist räthlich, die Operation lieber früher als später zu beendigen, weil sonst vom Rückstand, der sich aufs Neue verkohlt, in die destillirte Flüssigkeit wieder brenzliche Produkte von derselben Beschaffenheit übergehen würden, als man daraus absondern wollte. Die in der Vorlage aufgefangene Flüssigkeit enthält Oel, saures und brenzliches Wasser; das letztere wird weggegossen.

Das dekantirte Oel wird aufs Neue in gläsernen Retorten destillirt und auch hierbei darf die Destillation nicht so weit getrieben werden, daß der Rückstand trocken wird; das saure Wasser, was sich wieder in der Vorlage sammelt, wird wieder weggegossen. Bei diesen beiden Destillationen ist das bei niedriger Temperatur übergehende Oel leicht. Sein spezifisches Gewicht nimmt aber bei steigenden Hitzgraden zu. Mann nimmt den Zeitpunkt wahr, wo das Oel von selbst im Wasser zu Boden sinkt, denn alles darauf schwimmende enthält wenig Kreosot; es besteht aus viel Eupion und verschiedenen andern leichtern Substanzen, welche jenes wieder verunreinigen; diese obere Schicht muß also weggegeben werden.

Das Theeröl, welches schwerer als Wasser, ist blaßgelb; es bräunt sich an der Luft; sein Geruch ist unangenehm, sein Geschmack sauer, ätzend, süßlich und bitter zugleich.

Man erhitzt es und giebt kohlensaures Kali hinzu, bis sich keine Kohlensäure mehr entbindet; hierauf dekantirt man es, um es von der erhaltenen Auflösung des essigsauren Kali's abzuscheiden, und destillirt es dann aufs Neue in einer Glasretorte. Die Destillation wird nicht bis zur Trockne

fortgesetzt und alle zuerst übergehenden, auf dem Wasser schwimmenden Produkte werden weggegossen.

Man löst das Oel in einer Aetzkaliauflösung von 1,12 sp. G. auf. Es entbindet sich viel Wärme; ein Antheil, bestehend aus Eupion und mehreren Oelen, löst sich nicht auf und schwimmt auf der Oberfläche; man nimmt es dann ab. Die alkalische Auflösung wird in eine offene Schale gegossen und allmählig bis zum Kochen erhitzt. Sie absorbirt nun schnell eine große Menge Sauerstoff aus der Luft; eine darin enthaltenene oxydirbare Substanz wird größtentheils durch diese Absorption zersetzt, und dann bräunt sich das Gemenge. Nach dem Erkalten, was man ebenfalls an offener Luft statt finden läßt, giebt man verdünnte Schwefelsäure hinzu, bis das Oel frei geworden.

Man destillirt es mit Wasser, dem man etwas Aetzkali zufügt. Da das Wasser einen Theil Kreosot auflöst, so muß man, um einen allzugroßen Verlust zu vermeiden, das bei der Destillation übergehende Wasser von Zeit zu Zeit wieder zurückgeben. Man erhält das Wasser beständig im Kochen, allein demungeachtet schreitet die Destillation langsam vorwärts, weil das Kreosot bei 100° C. nur schwach verdunstet. Es tritt ein Zeitpunkt ein, bei welchem, obschon man noch viel Oel in der Retorte sieht, das übergehende immer weniger wird, wenn gleich man stärker feuert. Nun muß die Destillation unterbrochen werden. Der Rückstand enthält Picamar, eine kleine Menge dieses Körper mit Kali verbunden, schwefelsaures und etwas essigsaures Kali, nebst dem braunen Stoff.

Man scheidet das destillirte Oel vom Wasser, das mit ihm zugleich übergegangen ist, und löst es zu zweiten Mal in einer Kalisolution von 1,12 sp. Gew. Es bleibt nun aufs Neue eine namhafte Menge leichten Oels zurück, das sich nicht auflöst; dieß besteht noch aus Eupion mit verschiedenen öligen Produkten gemischt; man setzt es bei Seite. Man erhitzt nun langsam das Gemenge an freier Luft bis zum Kochen und läßt es nach und nach erkalten; es bräunt sich nun aufs Neue, aber viel weniger. Es wird noch Schwefelsäure zugesetzt und zwar dießmal ein kleiner Ueberschuß, damit das

Kapitel XVIII.

Ammoniaksalze und durch Mineralsäuren gebildete Amide.

3295. Die verschiedenen Verbindungen, die das Ammoniak in Vereinigung mit den Säuren bildet, haben zeit das Interesse der Chemiker erregt, und dieses Interesse hat sich in den neusten Zeiten noch gesteigert, in Folge der unbestreitbaren Analogie, die zwischen diesen Zusammensetzungen und den so eben abgehandelten ätherartigen Stoffen statt findet.

Das Ammoniak spielt, wie bekannt, die Rolle einer kräftigen Base, die fähig ist, es mit den alkalinischen Basen aufzunehmen und die in der Ordnung, wie die Basen, nach ihrer größern oder geringern Verwandtschaft zu den Säuren auf einander folgen, ungefähr denselben Platz, wie die Magnesia, einnimmt. Um eine Quantität einer Base zu sättigen, die ein Atom Sauerstoff enthält, bedarf es vier Volumina Ammoniak. Der Ausdruck seines Aequivalents ist

2 At. Stickstoff	177,02	82,53
6 At. Wasserstoff	37,50	17,47
1 At. Ammoniak	214,52	100,00

wobei unter Atom diejenige Menge dieses Stoffes verstanden ist, welche dieselbe Quantität Säure sättigt, wie ein Atom Kali.

Alle Wasserstoffsäuren verbinden sich mit dem trockenen Ammoniak und gewöhnlich entstehen daraus Zusammensetzungen, die gleiche Volumina beider Gase enthalten. Diese Zusammensetzungen verflüchtigen sich alle ohne Zersetzung und sind wasserfrei. Sie sind alle löslich und man findet leicht in ihren Auflösungen die feinsten Charaktere der Säure wieder, durch die sie entstanden sind, — was sie von den eigentlich sogenannten Aetherarten unterscheidet.



3283. Die Analyse des Kreosots wurde von Ettling gemacht und zwar mit einem von Reichenbach selbst dargestellten Produkt, welches dieser trotz aller Anstrengung nicht ganz wasserfrei erhalten konnte. Es besteht aus

Kohlenstoff	77,42
Wasserstoff	8,12
Sauerstoff	14,46
	100,00

Die Formel, welche sich diesem Resultat am besten anpassen läßt, wäre $C^{14} H^{9}$, vorausgesetzt, daß diese Substanz ungefähr noch 3 Prozent Wasser zurückhält. Wir lernen also dadurch nicht viel, um somehr, da man bisher auf keine andere Weise das Atomgewicht des Kreosots bestimmen konnte.

Picamar und Pittakall.

Reichenbach, Schw.-Seidels J. LXVIII, 1.

Reichenbach ertheilte diese Namen zweien Substanzen, welche sich in den Destillationsprodukten organischer Körper finden.

3284. Picamar. Um die erste dieser beiden Substanzen zu erhalten, destillirt man Holztheer und wechselt dabei die Vorlage. Die übergegangenen Portionen, welche ein spezifisches Gewicht von 1,080 bis 1,095 haben, werden in acht Theilen einer Aetzkaliauflösung von 1,15 sp. Gew. gegossen, damit schnell umgeschüttelt und nachher sich selbst überlassen. Es bildet sich anfangs auf der Oberfläche eine Schicht von unreinem Eupion, welches Paraffin enthält, dann klärt sich die Flüssigkeit und in ihr bilden sich nach 24 Stunden glänzende nadelförmige oder blättrige Krystalle. Man preßt diese Krystalle aus und löst sie verschiedene Male in einer kochenden Aetzkaliauflösung, bis die Mutterlaugen farblos sind und die Krystalle nankinfärbig erscheinen. Man zersetzt sie durch verdünnte Phosphorsäure; das Kali verbindet sich mit der

---

den ungeheuren Theermassen, die dort gewonnen werden, das Kreosot in größern Quantitäten darzustellen. (Erdmann u. Schw.-Seidels Journ. I, 31 u. II, 61.)

R. u. E.

Nehmen wir dieſe Baſe an, ſo erhalten wir folgende Reihe:

$Az^2 H^4$ = dem Chlor entſprechender Stoff, exiſtirend in den Amiden.

$Az^2 H^6$ = Ammoniak.

$Az^2 H^8$ = den Metallen entſprechender Stoff. Ammonium.

$Az^2 H^8 O$ = Ammoniumprotoxyd.

$Az^2 H^8 Ch^2$, = ſalzſaures Ammoniak oder vielmehr Chlorammonium.

$Az^2 H^8 O, SO^3$ = ſchwefelſaures Ammoniak oder vielmehr ſchwefelſaures Ammoniumprotoxyd,

ſo wie entſprechende Formeln für die übrigen bekannten Ammoniakſalze. Z. B. die Verbindung der waſſerfreien Schwefelſäure mit dem Ammoniak würde ſich nothwendigerweiſe als ein Amid darſtellen.

Die hauptſächlichſten Vortheile, welche dieſe Theorie darbietet, ſind, ſo weit ich ſie zu würdigen vermag, folgende:

Sie erklärt die Bildung der ſo merkwürdigen Amalgame, wodurch ſie zuerſt veranlaßt wurde.

Nach ihr verſchwinden die Hydrochlorate, Hydriodate und andere entſprechende Salze des Ammoniaks, deren Exiſtenz die Theorie der Chlorüre, Jodüre ꝛc. ſtört.

Sie verleiht den Ausdrücken der Doppelchlorüre, Doppeliodüre und andrer entſprechender Zuſammenſetzungen, die Ammoniakverbindungen enthalten, eine vollkommene Einfachheit, während nach der andern Theorie dieſe Formelm complicirt und von ungewohnter Form ſind.

Sie erklärt ſehr wohl, wie das Ammoniak die Rolle einer Baſe ſpielt, nachdem nämlich nicht mehr dieſes es iſt, was als Baſe auftritt, ſondern ein Oxyd, gebildet durch Vereinigung des Ammoniaks mit dem Waſſer. Dieſes Oxyd kann daher ganz und gar mit dem Kali oder Natron verglichen werden.

Sie erklärt den Iſomorphismus der Ammoniakſalze mit den entſprechenden Verbindungen des Kaliums und Natriums beſſer; denn das Ammonium entſpricht z. B. ganz dem Kalium und das Ammoniumoxyd dem Kali.

Hier nun auch ihre Unbequemlichkeiten:

Sie beruht auf der Exiſtenz einer Verbindung Az^2, H^8, die noch nicht für ſich dargeſtellt worden.

Ferner auf der Exiſtenz eines Ammmoniumoxydes $Az^2 H^8 O$, das uns gänzlich unbekannt iſt; wiewohl das Ammoniak und das Waſſer es bilden können und man dieſe beiden Stoffe unter den ihrer Vereinigung möglichſt günſtigen Umſtänden einander genähert hat.

Sie führt zur Annahme der Exiſtenz einer großen Anzahl unbekannter Verbindungen, welche alle bekannten Waſſerſtoff-Verbindungen, in jenen Erzeugniſſen, welche dieſe durch ihre Vereinigungen mit den Säuren gewähren, erſetzen müſſen.

Sie nöthigt alſo, eine große Anzahl hypothetiſcher Kohlenwaſſerſtoffe anzunehmen, welche die Rolle von Metallen ſpielen würden, — eine zwar mögliche, doch ohne Beweis ſchwerlich anzunehmende Sache.

So ſind denn, wie dies bereits angedeutet worden, die Theorie der Aetherarten uud jene der Ammoniakverbindungen ſo eng mit einander verknüpft, daß wahrſcheinlich durch das Loos der einen für die anderen entſchieden werden wird. Diejenigen, welche dem Schwefeläther die Rolle einer Baſe zutheilen, werden das Ammoniumoxyd zulaſſen; diejenigen, welche das Ammoniak als eine Baſe betrachten, müſſen den Kohlenwaſſerſtoff und ſeine Analoga dieſelbe Rolle ſpielen laſſen. Indem wir gezeigt haben, daß beide Theorien zuläſſig ſind, haben wir eine richtige Vorſtellung von dem Stande der Sache gegeben; indem wir den letztern Geſichtspunkt vorziehen, ſind wir der allgemeinen Meinung gefolgt.

Die Chemiker, die ihre Aufmerkſamkeit auf die Philoſophie der Wiſſenſchaft gerichtet haben, ſind ſämmtlich von den Schwierigkeiten überraſcht worden, welche die Geſchichte des Ammoniaks erregte; und ſeit langer Zeit haben ſie geſucht, irgend ein metalliſches Radical zu entdecken, um dieſen Stoff der großen Familie der Oxyde anreihen zu können. Seit den erfolgloſen, von Davy und Berzelius vor zwanzig Jahren gemachten Verſuchen iſt man zu der erſten Idee

Da die Destillation organischer Körper so eigenthümliche, bestimmt charakterisirte Produkte geliefert hat, so muß sich die Aufmerksamkeit der Chemiker in Zukunft immer mehr auf die durch diese Art des chemischen Prozesses erzeugte Substanzen richten.

Sie liefert verschiedene bekannte Substanzen, welche aufs Neue untersucht werden sollten, wie z. B. die Wachssubstanz und die realgarfarbige Substanz, welche Colin und Robiquet gegen das Ende der Destillation des Bernsteins erhalten haben.

Zusatz zu Kapitel XIV. — Kapnomor.

Außer den oben beschriebenen, in den Destillationsprodukten organischer Körper vorkommenden eigenthümlichen Substanzen hat Reichenbach noch einen neuen Stoff im Theer entdeckt, den er Kapnomor nennt *).

Eigenschaft. Das Kapnomor ist eine durchsichtige, wasserhelle und farblose Flüssigkeit, welche das Licht so stark wie das Kreosot bricht. Sein Geruch ist stark, aber angenehm und fast aromatisch. Es schmeckt anfangs sehr schwach, nachher aber beissend und wird endlich fast unerträglich, bis diese Empfindung nach und nach spurlos wieder verschwindet.

Es wiegt bei 20° C. 0,9775. Bei 185° C. und 0,718 Meter Barometerstand kocht es und verdampft dann ohne allen Rückstand. Bei 21° C. gefriert es noch nicht.

Auf Papier erzeugt es Fettflecken, die an der Luft aber wieder verschwinden, ohne eine Spur zurückzulassen.

Das Kapnomor ist ein indifferenter Körper und reagirt weder für sich, noch in Weingeist oder in Wasser, nicht auf Lakmus noch auf Curcuma.

Zum Sauerstoff zeigt es bei gewöhnlicher Temperatur keine lebhafte Verwandtschaft. Mit Hilfe eines Dochtes brennt es ruhig, aber mit rußender Flamme. In einem Platinlöffel erhitzt, entzündet es sich und verbrennt ohne allen Rückstand.

Mennig, Quecksilberoxyd und Kupferoxyd wirken selbst, wenn sie mit Kapnomor erhitzt werden, nicht auf dieses ein.

*) Erdmann und Schw.-Seidels J. I. 1.





halten, bis die Erfahrung entſchieden haben wird. Wir werden alſo das Ammoniak als eine Baſe an und für ſich betrachten.

3297. Die allgemeinen Charactere der Ammoniakſalze verdienen einige Aufmerkſamkeit, inſofern ſie jenen der Kali- oder Natronſalze ſehr analog ſind; wiewohl ihre Zuſammenſetzung ſie gerade jenen Aetherarten ſehr nahe bringt, welche ſich von ihnen durch ihre Eigenſchaften in hohem Grade unterſcheiden.

Die Ammoniakſalze ſind ſämmtlich löslich, farblos und von ſtechendem Geſchmack. Sie ſind alle feſt, ausgenommen das baſiſche Fluoborat. Sie ſind neutral, baſiſch oder ſauer, je nach den Verhältniſſen der Säure zur Baſe. Die baſiſchen Salze haben gewöhnlich einen ammoniakaliſchen Geruch.

Viele von ihnen und namentlich jene, welche gasförmige Säuren enthalten, verflüchtigen ſich ohne Veränderung. Diejenigen, welche beſtändige Sauerſtoffſäuren enthalten, zerſetzen ſich durch die Wärme, indem ſie verſchiedene Produkte geben, unter denen die Amide zu ſuchen wären.

Das Chlor zerſetzt jederzeit ihre Baſe, indem es Stickſtoffchlorür bildet oder den Stickſtoff frei werden läßt.

Das Kaliumamalgam bildet mit allen dieſen Salzen das bereits unterſuchte ammoniakaliſche Hydrür.

Die Baſen der erſten Abtheilung ſcheiden daraus in der Kälte das Ammoniak ab. Theilweiſe bewirkt eben dies die Magneſia, und ſo verhält es ſich auch mit den Oxyden von Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt und überhaupt mit den Oxyden, die mit dem Ammoniak Doppelſalze bilden.

In den Ammoniakſalzen findet ſich die Säure mit allen ihren Characteren wieder. So fällt das Hydrochlorat die Silberſalze und beſitzt alle Eigenſchaften der aufgelöſten Chlorüre; das Sulfat fällt die Barytſalze und gleicht völlig den löslichen metalliſchen Sulfaten u. ſ. w.

Man kann alſo gewiſſermaſſen feſtſetzen, daß in dieſer Klaſſe von Salzen Baſe und Säure leicht und ſchnell jenen Geſetzen folgen, nach welchen die Reactionen der Säuren, der Baſen oder der Salze auf die Salze geſchehen, d. h. den ſo fruchtbaren Geſetzen, die Berthollet aufgeſtellt hat.

zurückgekehr, wonach das Ammoniak an und für sich die Rolle einer Base spielt. Diese beinahe vergessene Erörterung ward nun vermöge ihres Zusammenhangs mit der Theorie der Aetherarten wieder angeregt.

Es ist unmöglich das Umfassende und Erhabne eines Gesichtspunktes zu verkennen, von dem aus alle diese so verschiedenen Verbindungen auf die bekannten Gesetze, die in jenen der Metalloxyde herrschen, zurückgeführt erscheinen würden. Man wird sich also nicht wundern, wenn ich, bei mancher Gele[illegible] der Gründe, die mich bewogen haben, d[illegible]n Ansicht zu huldigen, mich der eben bez[illegible]teten [illegible]abe.

Von ei[illegible] andern Seite [illegible]rachtet, verhält es sich immerhin [illegible] wie mit ei[illegible]inzeln stehenden Thatsache, wenn ma[illegible] Ammoniak die [illegible]lle einer alkalinischen Base zutheilt. [illegible]n sieht hierin nur [illegible]ine Folge eines Princips, das nicht weniger umfassend [illegible] der Aufmerksamkeit werth ist, als das vorher erwähnte. [illegible]r That ist es nicht naturgemäß, anzunehmen, daß der [illegible]erstoff in Vereinigung mit den einfachen Stoffen b[illegible]ren, bald Basen bilden könne, je nachdem seine [illegible]mlichkeiten dem antagonistischen Element gegenüber vorherrschen oder unterliegen?

Wenn die Theorie des Ammoniums allgemein angenommen worden wäre, würden der Schwefeläther und seine Analoga die Rolle einer Base zugetheilt erhalten haben. In dem ganzen Vereine der bekannten Erscheinungen sind es nur jene, welche sich auf die Theorie der Substitutionen beziehen, die nur aus einer bloßen Hypothese — jener, welche in diesem Werk angenommen worden, — zu erklären sind. So ist, wenn ich nicht irre, der Stand der Sache, indem ich diese Zeilen schreibe. Wie in allen Uebergangsperioden in den Wissenschaften haben die zahlreichen Thatsachen, die seit einigen Jahren untersucht worden sind, indem sie den Kreis der Untersuchung erweiterten, statt die Frage, welche die ersten Schwierigkeiten veranlaßte, aufzuhellen, im Gegentheil unsre Zweifel vermehrt.

Diese Hypothesen bei Seite lassend, werden wir uns hier an die reine und einfache Darstellung der Thatsachen

halten, bis die Erfahrung entſchieden haben wird. Wir werden alſo das Ammoniak als eine Baſe an und für ſich betrachten.

3297. Die allgemeinen Charactere der Ammoniakſalze verdienen einige Aufmerkſamkeit, inſofern ſie jenen der Kali- oder Natronſalze ſehr analog ſind; wiewohl ihre Zuſammenſetzung ſie gerade jenen Aetherarten ſehr nahe bringt, welche ſich von ihnen durch ihre Eigenſchaften in hohem Grade unterſcheiden.

Die Ammoniakſalze ſind ſämmtlich löslich, farblos und von ſtechendem Geſchmack. Sie ſind alle feſt, ausgenommen das baſiſche Fluoborat. Sie ſind neutral, baſiſch oder ſauer, je nach den Verhältniſſen der Säure zur Baſe. Die baſiſchen Salze haben gewöhnlich einen ammoniakaliſchen Geruch.

Viele von ihnen und namentlich jene, welche gasförmige Säuren enthalten, verflüchtigen ſich ohne Veränderung. Diejenigen, welche beſtändige Sauerſtoffſäuren enthalten, zerſetzen ſich durch die Wärme, indem ſie verſchiedene Produkte geben, unter denen die Amide zu ſuchen wären.

Das Chlor zerſetzt jederzeit ihre Baſe, indem es Stickſtoffchlorür bildet oder den Stickſtoff frei werden läßt.

Das Kaliumamalgam bildet mit allen dieſen Salzen das bereits unterſuchte ammoniakaliſche Hydrür.

Die Baſen der erſten Abtheilung ſcheiden daraus in der Kälte das Ammoniak ab. Theilweiſe bewirkt eben dies die Magneſia, und ſo verhält es ſich auch mit den Oxyden von Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt und überhaupt mit den Oxyden, die mit dem Ammoniak Doppelſalze bilden.

In den Ammoniakſalzen findet ſich die Säure mit allen ihren Characteren wieder. So fällt das Hydrochlorat die Silberſalze und beſitzt alle Eigenſchaften der aufgelöſten Chlorüre; das Sulfat fällt die Barytſalze und gleicht völlig den löslichen metalliſchen Sulfaten u. ſ. w.

Man kann alſo gewiſſermaſſen feſtſetzen, daß in dieſer Klaſſe von Salzen Baſe und Säure leicht und ſchnell jenen Geſetzen folgen, nach welchen die Reactionen der Säuren, der Baſen oder der Salze auf die Salze geſchehen, d. h. den ſo fruchtbaren Geſetzen, die Berthollet aufgeſtellt hat.

Die zusammengesetzten Aetherarten im Gegentheil widerstreben diesen Reactionen, als ob eine zu innige Verwandtschaft ihre Bestandtheile zurückhielte und noch die Wirkung der Zeit mit jener der gewöhnlichen Reactionsmomente zusammentreffen müßte, um ihre Trennung herbeizuführen.

Wir werden nun die vorzüglichsten Charactere der bedeutendsten Arten dieser Familie von Salzen erörtern.

3298. **Salzsaures Ammoniak.** (Salmiak, Sal ammoniacus, Murias ammoniae.)

Dieses Salz ist lange Zeit ausschließlich angewandt worden, um fast alle Ammoniakverbindungen zu erhalten. Es dient außerdem zu verschiedenem technischem Gebrauche, was ihm eine sehr große Wichtigkeit verschafft hat. Ehedem bezog man es nur aus Aegypten. Gegenwärtig kann seine Bereitung überall geschehen und geschieht auch in jedem Lande.

In Aegypten, wo die gewöhnlichen Brennstoffe selten sind, verwendet man an deren Stelle Kameelmist. Indem dieser Mist verbrannt wird, liefert er einen Ruß, der sich an die Wände der Kamine anlegt und den man sammelt, um sodann daraus durch Sublimation den Salmiak zu gewinnen.

Man bereitet heutzutage das salzsaure Ammoniak in Europa mittels Destillation thierischer Stoffe, die alle während ihrer Zersetzung durch die Wärme eine große Menge kohlensaures oder essigsaures Ammoniak liefern. Die nähere Auseinandersetzung der Processe, die man zur Gewinnung dieses Salzes im Großen anwendet, findet sich im letzten Bande dieses Werkes. Hier werde ich nur eine kurze Beschreibung geben.

Um das salzsaure Ammoniak zu bereiten, destillirt man Knochen oder andere thierische Ueberreste aus metallenen Retorten. Man erhält in den Vorlagen eine braune Flüssigkeit, die viel kohlensaures Ammoniak und empyreumatisches Oel enthält. Diese Flüssigkeit filtrirt man durch eine Schichte Gypspulver. Hiedurch erfolgt eine doppelte Zersetzung. Das kohlensaure Ammoniak verwandelt sich in schwefelsaures Ammoniak und der schwefelsaure Kalk in unlöslichen kohlensauren Kalk. Diese Zersetzung macht sich sehr gut, ungeachtet der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Kalkes, und man



begreift, daß ſie wirklich mit Vortheil benützt wird in allen Ländern, wo man Gyps in Ueberfluß antrifft. In den Ländern, wo man keinen Gyps findet, wendet man Eiſenvitriol an. In beiden Fällen erhält man nach der Filtration aufgelöſtes ſchwefelſaures Ammoniak. Man engt die Flüſſigkeit ein und fügt Seeſalz hinzu. Indem man die Abdampfung fortſetzt, zerſetzen ſich das Seeſalz und das ſchwefelſaure Ammoniak gegenſeitig, und durch die Concentration der Flüſſigkeiten erhält man ſchwefelſaures Natron, das ſich in Folge ſeiner geringern Löslichkeit niederſchlägt. In der Mutterlauge bleibt aufgelöſtes ſalzſaures Ammoniak zurück. Man dampft jene ab, um dieſes zum Kryſtalliſiren zu bringen, reinigt es durch Umkryſtalliſiren und ſublimirt es.

Man gewinnt auch Salmiak aus den Flüſſigkeiten, die ſich bei der Deſtillation der Steinkohlen zur Erzeugung des Beleuchtungsgaſes bilden. Dieſe Flüſſigkeiten enthalten kohlenſaures Ammoniak, welches man mittels Salzſäure direkte zerſetzt. Auf dieſe Weiſe erhält man ſogleich ſalzſaures Ammoniak.

Man kann dieſes Salz auch aus gefaultem Harn bereiten, der viel aus der Zerſetzung des Harnſtoffes hervorgehendes kohlenſaures Ammoniak enthält.

Endlich findet ſich der Salmiak in der Natur, theils in den Umgebungen der Vulcane, theils in den Spalten mancher im Verbrennen begriffener Steinkohlen-Lager.

Im Handel kommt er gewöhnlich vor in Form halbkugeliger durch die Sublimation erhaltener Kuchen. Dieſe Kuchen ſind dicht, ſchwer, von faſrigem Bruch und halbdurchſichtig. Ihre Weiße iſt verſchieden, je nach ihrem Preiße.

Er beſitzt eine gewiſſe Biegſamkeit, zufolge deren er dem Stößel widerſteht, wenn man ihn pulveriſiren will.

Die primitive Form dieſes Salzes iſt das Octaeder. Man erhält es im Allgemeinen, wenn es auf naſſem Wege zum Kryſtalliſiren kommt, in Anhäufungen, die das Anſehen von Farnkrautlaub oder eines Federbartes haben. Durch Sublimation kann es ſich zu abgeſonderten cubiſchen Kryſtallen verdichten. Wenn es im gefaulten Harne kryſtalliſirt, erhält man es in Würfeln. Aus reinem Waſſer ſchießt es ſtets in

der Ges… des Octaeders an, wenn sonst die Reinheit der Krystalle deren Gestalt-Bestimmung zuläßt.

Der Geschmack des Salmiaks ist scharf und stechend. Sein specifisches Gewicht ist 1,45. Er löst sich in 2,72 Theilen kalten und in seinem eigenen Gewichte siedenden Wassers auf. An feuchter Luft zerfließt er. In Alkohol ist er löslich. Er verflüchtigt sich ohne Zersetzung, und hat die Eigenthümlichkeit, überzudestilliren, ohne sichtliche Schmelzung zu erleiden.

Seine Bestandtheile sind

4 Vol. Salzsäure . .	…55,14	67,67
4 Vol. Ammoniak . .	…14,52	32,03
	…69,66	100,00

wovon … sich … übe… wenn man gleiche Volumina b… se un… er mischt. Sie verschwinden vo… z und … der Verbindung geht Salmiak hervor, der … an die Wände des Gefäßes hängt, worin man die Mischu… vorgenommen hat.

Der … iak wird angewendet, um gewisse Metalle zu reini… …fer, wenn man dieses Metall ve… …t sich seiner zur Darstellung verschiedener re… …aksalze.

Man macht davon Gebrauch, um das Platin aus seiner Auflösung in Königswasser zu fällen. Indem man ihn mit ungelöschtem Kalk destillirt, erhält man Ammoniak. Er bildet einen Bestandtheil eines vorzüglichen Kittes, der in den Künsten für Kessel oder Röhren von Eisen oft angewendet wird.

3299. Hydrobromsaures Ammoniak. Die gasförmige Hydrobromsäure verbindet sich, zu gleichen Raumtheilen, mit dem Ammoniakgas. Es geht daraus eine salzige Verbindung hervor, welche man auch erhalten kann, wenn man die Bromwasserstoffsäure mit dem flüssigen Ammoniak vereint. Man erhält sie außerdem, wenn man das gasförmige oder in Wasser aufgelöste Ammoniak durch Brom zersetzt.

Das hydrobromsaure Ammoniak ist fest, weiß. Wird es in feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, so verändert sich seine Farbe etwas ins Gelbliche, und es wird alkalinisch.

und es läßt sich dessen Mischung genau durch die Formel

$$C^{20} H^{16} + Ch^{2} H^{2}$$

ausdrücken. Aller Wahrscheinlichkeit nach ist das ätherische Oel mit der Säure zu gleichen Volumen verbunden.

Der Zitronenkampher würde sonach aus einem Volum Salzsäure und einem Volum Kohlenwasserstoff bestehen, welcher Letztere seinerseits aus fünf Volumen Kohlenstoff und vier Volumen Wasserstoff zusammengesetzt ist. Es findet hier dasselbe Verhältniß statt, wie bei der Basis des künstlichen Terpentinölkampfers, aber mit halb so großer Verdichtung. Diese beiden Oele sind also isomerisch, weil sie aus denselben Elementen bestehen, in demselben Verhältniß miteinander verbunden, aber mit verschiedener Sättigungskapazität.

Wie der Terpentinölkampher, zersetzt sich auch der Zitronenkampher durch Alkalien und liefert ein Oel, das meiner Analyse zufolge, gerade so zusammengesetzt ist, wie das ursprünglich angewandte Oel.

Kapitel XVI.

Kopaivaöl, Kopaivaharz und Kopaivabalsam (Huile de copahu, resine et baume de copahu).

3288. Im Handel kommt unter dem Namen Kopaivabalsam eine Substanz vor, welche in Brasilien und auf den Antillen aus mehreren Pflanzen des Genus copaifera gewonnen wird. Man erhält sie durch Einschnitte in die Pflanzen wie den gemeinen Terpentin, dem es überhaupt sehr ähnlich zu seyn scheint.

Der Kapaivabalsam besteht aus einem sauern krystallisirbaren Harz und einem flüchtigem Oel, welche beiden die Hauptbestandtheile sind. Die Verhältnisse derselben können etwas voriiren, im allgemeinen aber enthält dieser Balsam 40—45 Proz. flüchtiges Oel und 50 Proz. saures Harz. Er enthält außerdem auch etwas Weinharz und zuweilen Spuren von Wasser. Wir haben hier nicht die Absicht den Kopaivabalsam selbst zu untersuchen, sondern nur die Produkte, welche man aus demselben abscheidet, denn der Balsam ist nur ein Gemenge, welches erst später einer nähern Betrachtung unterworfen werden soll.

Durch Destillation giebt der Kopaivabalsam sein flüchtiges Oel ab und läßt ein gelbes durchsichtiges Harz zurück; behandelt man dieses mit Naphtha, so löst es sich fast gänzlich auf. Man erhält dann ein oder zwei Prozente eines unlöslichen Rückstandes, welcher das Weichharz bildet. Der lösliche Antheil ist dagegen das krystallisirbare und saure Harz.

Kopaivaöl. Ist dieses Oel gehörig rektifizirt, dann durch stundenlanges Digeriren mit Chlorcalcium ausgetrocknet, so wiegt es 0,878. Es kocht bei 245°, ist farblos, schmeckt scharf und riecht eigenthümlich aromatisch. Absoluter Alko-

hol löst zwei Fünftel seines Gewichtes davon auf. Von käuflichem Weingeist braucht man dagegen fünf und zwanzig Theile, um einen Theil des Oels aufzulösen. Der Schwefelkohlenstoff und der Schwefeläther lösen es in allen Verhältnissen auf. Das Kalium kann darin unverändert aufbewahrt werden. Es löst den Schwefel und den Phosphor auf; es absorbirt das Chlor und wird dadurch trübe und klebrig. Auch das Jod löst es auf und färbt sich; aber wenn man einige Tropfen Oel auf Jod fallen läßt, so entbindet sich Wärme und Hydriodsäure wird sogleich gebildet.

Die konzentrirte Schwefelsäure färbt das Oel hyacinthroth und ertheilt ihm Harzkonsistenz, dabei erhitzt sich das Gemenge stark. Die schwache Salpetersäure verwandelt es in eine Harzsubstanz; die konzentrirte Säure greift es schnell an, unter Bildung von Gas und vielen Dämpfen.

Die Salzsäure verbindet sich mit ihm und bildet ein krystallisirbares Salz. Es löst die Bernsteinsäure, Benzoesäure und Cyanwasserstoffsäure auf, ohne sich jedoch damit zu verbinden. Die Eigenschaften dieses Oels, so wie eine Analyse desselben von Henry und Plisson, haben gelehrt daß dasselbe keinen Sauerstoff enthält. Neuere Untersuchungen von Blanchet haben uns mit seiner Natur besser bekannt gemacht; es ist mit dem Zitronenöl isomerisch und ist wie dieses aus $C^{20} H^{16}$ zusammengesetzt und zwar ganz mit derselben Kondensation.

3289. Salzsaures Kopaivaöl. Läßt man einen Strom trocknes salzsaures Gas in Kopaivaöl gehen, so setzen sich Krystalle ab und es bleibt ein öliges rauchendes Produkt zurück, das mit Säure gesättigt ist.

Die Krystalle sind farblos, riechen nach Kampher, schmecken aromatisch bitter und lösen sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol auf. Die Salpetersäure löst sie unverändert auf. Die Schwefelsäure greift sie nicht an. Bei 54° schmelzen sie und bei 185° kochen sie.

Diese Verbindung, welche wirklich vom salzsauren Zitronenöl durch seine chemischen und physikalischen Eigenschaften sich unterscheidet, ist jedoch nach Blanchet in gleichem

Verhältniß zusammengesetzt und läßt sich durch die Formel $C^{20} H^{16} Ch^{2} H^{2}$ ausdrücken.

3200. **Kapaivasäure.** Zur Vermeidung der **Umschreibungen**, nennen wir so das krystallisirbare saure Harz, von welchem bereits oben die Rede war.

Um es krystallisirt zu erhalten, löst **Schweitzer** neun Theile Kapaivabalsam in zwei Theilen Ammoniak auf und stellt das Gemisch an einen kalten und ruhigen Ort. Wenn die sich bildenden Krystalle nach einiger Zeit herausgenommen, mit Aether gewaschen und in Alkohol wieder aufgelöst werden, erhält man durch freiwilliges Verdunsten die reine Kapaivasäure. Es ist nicht vollkommen erwiesen, daß dieses krystallisirbare Produkt und das im Petroleum lösliche Harz identisch sind, und dieß Letztere könnte noch mehrere Produkte enthalten.

Rose hat neuerlich dieses krystallisirbare Harz untersucht und gefunden, daß es sich mit den Basen verbindet und Substanzen liefert, welche alle Eigenschaften der Salze haben. Es ist sonach eine wahre Säue, welche geradeso wie das Kolophon zusammengesetzt ist, nämlich aus $C^{80} H^{64} O^{4}$.

Um sein Atomgewicht zu bestimmen, hat **Rose** das Salz analysirt, welches es mit Silberoxyd bildet. Man bereitet dasselbe, indem man eine weingeistige Auflösung von salpetersaurem Silber in eine Auflösung des Harzes in Alkohol gießt. Giebt man etwas Ammoniak hinzu, so fällt eine Verbindung von Harz mit Silberoxyd nieder, welche sich in einem Ueberschuß von Ammoniak vollständig wieder auflöst. Der Niederschlag ist krystallisirt und behält seine krystallinische Beschaffenheit bei, selbst nach dem Austrocknen. In Alkohol ist er wenig löslich.

Nach **Rose's** Analyse enthält die Säure viermal mehr Sauerstoff als das Oxyd, und das kopalsaure Silberoxyd wird ausgedrückt durch die Formel.

$$C^{80} H^{64} O^{4}, Ag O.$$

Die Kapaivasäure liefert mit Bleioxyd und Kalk Verbindungen von sehr bestimmter Zusammensetzung. Diese Salze sind ganz ähnlich zusammengesetzt wie das Silbersalz.

ſer Liquor hat eine gewiſſe Celebrität erlangt, als
tiſche Tinte. Schreibt man mit einer Auflöſung von
m Blei, ſo giebt es farbloſe Schriftzüge, die in eini-
nblicken ſchwarz werden, wenn man ſie in ein Ge-
t, worein man einige Tropfen Boyle'ſchen Liquor
it. Dieſer letztere verbreitet ſich als Dunſt in dem
ind reagirt auf das Bleiſalz vermöge des Schwefel-
fs, welchen er enthält.

l. Chlorſaures Ammoniak. Man kann verſchie-
ge einſchlagen, es zu erhalten. Der beſte iſt jener,
vertes chlorſaures Kali mit einer Auflöſung von
aurem Ammoniak zu mengen. Man fügt das Chlo-
inen Portionen hinzu, bis ſich kein kieſelflußſaures
r bildet. Man kann noch die trocknen Salze wä-
in den zu ihrer gegenſeitigen Zerſetzung nothwendi-
ältniſſen vermengen, dann Waſſer hinzufügen und
ſung bei gelinder Wärme abdampfen.

n erhält auch das chlorſaure Ammoniak, indem man
e mit einer Auflöſung von kohlenſaurem Ammoniak
Man muß die Flüſſigkeit ſehr langſam abdampfen,
) kein Ammoniak verflüchtigt.

ſes Salz kryſtalliſirt in dünnen Nadeln, die im Waſ-
m Alkohol ſehr leicht löslich ſind. Sein Geſchmack
ſt ſtechend. Bei einer 100° kaum überſteigenden
tur ſublimirt es ſich. Auf einem warmen Körper
es wie das ſalpeterſaure Ammoniak, aber mit rother
d wie es ſcheint bei weniger hoher Temperatur. Die
g dieſes Salzes geht dahin aus, Waſſer, Chlor und
-Deutoxyd hervorzubringen. Der Einwirkung des
t einer Retorte nach und nach ausgeſetzt, zerſetzt es
ner gewiſſen Zeit plötzlich und giebt einen röthlichen
der Vauquelin nicht in ſalpetrichter Säure beſteht;
impf, in Waſſer durch Umrühren aufgelöſt, gab ihm
ckſtand von Stickgas, gemengt mit einer kleinen Quan-
uerſtoffgas oder Stickſtoff-Protoxyd. Es iſt offen-
ß die Unterſuchung dieſer Zerſetzung nothwendiger-
n Neuem angeſtellt werden muß.

Kapitel XVII.

Terpentinöl und seine Verbindungen.

Kind, Trommsdorff Journ. der Pharm. XI, 2, 132. und Trommsdorff ebendas. XI, 2, 135. — Clusel, Chomet und Boullay, Ann. de Chim. LI, 270. — Thenard, Mém d'Arcueil II, 26. — Th. v. Saussure, Ann. de Chim. et Ph. XIII, 239. — Oppermann, a. a. O. XXXXVII, 225. Dumas, Poggend. Ann. XXIX, 125. Blanchet und Sell, Journ. de Pharm. XX, 224. — Boissenot u. Persoz, ebendas. II, 214.

5291. Das Terpentinöl wird durch Destillation mit Wasser aus einem fast flüssigen weichen Harze gewonnen, welches man im Handel unter dem Namen Terpentin kennt und das von verschiedenen Pinusarten herrührt.

So wie das Terpentinöl im Handel vorkommt, enthält es mehr oder weniger Harz, das durch die Einwirkung der Luft gebildet worden, und um es ganz rein zu haben, muß man es noch einmal mit Wasser oder wenigstens bei sehr niedriger Temperatur destilliren.

Im reinen Zustand ist es farblos, klar, leichtflüssig und besitzt einen besondern unangenehmen Geruch. Bei 22° hat es nach Saussure ein spez. Gewicht von 0,86. Bei 156° fängt es an zu kochen.

Das Terpentinöl ist durch viele Chemiker analysirt worden: Die Analysen aber bieten sehr verschiedene Resultate dar, was nur allein vom Wasser herrührt, welches mit dem Terpentinöl gemengt seyn kann. Diese Eigenschaft erklärt zur Genüge, warum einige Chemiker 4 bis 5 Prozente Sauerstoff in diesem Oele gefunden haben, während es doch im reinen Zustand gar nichts davon erhält.

Um es ganz rein herzustellen, muß man das käufliche Terpentinöl mit etwas Aetzkalk schütteln, um es von Säure und Wasser zu befreien. Man sondert hierauf den Kalk und

destillirt vorsichtig. Das erhaltene Produkt wird zum zweiten Mal destillirt und dann 24 Stunden lang mit zerstoßenem Chlorcalcium digerirt, das sich des Wassers bemächtigt, welche das Oel noch zurückgehalten haben könnte. Ich habe bis jetzt gefunden, daß das also gereinigte Terpentinöl stets auf gleiche Weise zusammengesetzt ist. Aus Blanchet's und Sell's Versuchen und aus den Gesammtbeobachtungen, welche man hinsichtlich der Einwirkung der Salzsäure auf dieses Oel gemacht hat, geht aber nichts destoweniger hervor, daß es zwei oder mehrere verschiedene Oele enthält, welche aber wahrscheinlich isomerisch sind. Dieser Gegenstand muß aufs Neue wieder untersucht werden, was nach dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse um so leichter ist. Die Eigenschaften und die Zusammensetzung des Terpentinöls wurden an einem gewöhnlichen rektifizirten Oel näher bestimmt. Meiner Analyse zufolge enthält es

40 At. Kohlenstoff . .	1530,40	88,5
32 At. Wasserstoff . .	200,00	11,6
	1730,40	100,0

Die Dichtigkeit seines Dampfes habe ich mehrere Male bestimmt und stets 4,765 oder 4,764 gefunden; die Rechnung aber giebt:

10 Vol. Kohlenstoffdampf . .	4,213
8 Vol. Wasserstoff	0,550
	4,763

3292. Salzsaures Terpentinöl. Unter den verschiedenen Verbindungen, welche das Terpentinöl mit den Säuren zu bilden scheint, ist die sog. salzsaure besonders merkwürdig und hat die Aufmerksamkeit vieler Chemiker auf sich gezogen. Die Verbindung, welche beide Substanzen miteinander bilden, wurde künstlicher Kampher genannt und von Kind zuerst dargestellt.

Um sie zu erhalten, leitet man trocknes salzsaures Gas in Terpentinöl, welches man mit Eis umgiebt. Ohne die Abkühlung erhitzt es sich und die Salzsäure wird dann nicht vollkommen absorbirt. Man läßt die Masse 24 Stunden lang ruhig stehen und erhält dann ein größeres oder geringeres Quantum einer weißen krystallinischen Substanz, welche

sich aus einer braunen und rauchenden Mutterlauge abzieht. Die Chemiker, welche das Terpentinöl in künstlichen Kampher zu verwandeln suchten, sind gar nicht über die Menge einig, welche man daraus erhalten kann; einige behaupten, das Terpentinöl liefert nur ein Viertel seines Gewichtes, andere dagegen wollen das Drittel oder die Hälfte erhalten haben. Endlich hat Thenard, der den Versuch äußerst sorgfältig anstellte, gefunden, daß 100 Th. Terpentinöl sechs bis 110 Th. krystallisirten Kampfer geben; diese 100 Th. ätherisches Oel hatten beinahe ein Drittel ihres Gewichtes Salzsäure absorbirt und der Kampher hatte durch Auspressen ein saures, farbloses, rauchendes Liquidum abgegeben, welches ungefähr ein Fünftel des angewandten Terpentinölgewichtes betrug.

Dieser Unterschied in der erzeugten Kamphermenge hängt von einem durch Blanchet und Sell bezeichneten Umstand ab. Diese Chemiker nehmen nämlich an, daß das Terpentinöl zwei isomerische Oele enthält, welche alle beide sich mit den Säuren verbinden können. Das eine derselben würde den eigentlichen künstlichen Kampher und das andere eine liquide Verbindung bilden. Diese Letztere ist noch nicht untersucht worden, aber seine Existenz, die nicht mehr zweifelhaft ist, erklärt nunmehr genügend die oben angedeuteten Verschiedenheiten im Verhalten gegen Salzsäure; denn im käuflichen Terpentinöl variirt wahrscheinlich das Verhältniß dieser isomerischen Oele.

Der künstliche Terpentinölkampher besteht aus

40 At. Kohlenstoff . .	70,03
34 At. Wasserstoff . .	9,72
2 At. Chlor	20,25
	100,00

und diese Zusammensetzung läßt sich durch die Formel $C^{40} H^{32}$, $Ch^{2} H^{2}$ ausdrücken, nämlich durch gleiche Volume Oel und Säure.

Da diese Analyse mit derjenigen nicht übereinstimmte, welche Oppermann lieferte, so wurde sie mit Kampher vorgenommen, welcher aus wohl gereinigtem Terpentinöl berei-

tet worden und den ich vorher selbst mit aller erdenklichen Sorgfalt rein herzustellen bemüht war.

Der künstliche Kampher oder eigentlich das salzsaure Terpentinöl bildet schneeweiße, mehr oder minder voluminöse Krystalle, je nach der Sorgfalt, die man auf die Krystallisation verwendete; er riecht eigenthümlich und zwar ähnlich dem gewöhnlichen Kampher. Diese Substanz schmilzt bei einer Wärme, die 100° übersteigt; der Alkohol von 0,806 löst bei 14° den dritten Theil seines Gewichtes auf, und wenn man die Auflösung bei höherer Temperatur sättigt, so krystallisirt der Ueberschuß beim Erkalten heraus. Dieser Körper ist flüchtig, aber erleidet dabei eine Veränderung, denn versucht man ihn in einer Retorte zu destilliren, so ist das erhaltene Produkt immer sauer und riecht stark nach Salzsäure, woraus man auf partielle Zersetzung schließen darf.

Oppermann zeigte, daß der künstliche Kampher, der durch Kalk zersetzt wird, sich in Chlorcalcium und Wasser verwandelt, während sein Kohlenwasserstoff frei wird. Dieser Versuch gelang sehr gut, wenn man im Oelbad schnell ein Gemenge von künstlichem Kampher und zwei bis dreimal so viel Aetzkalk destillirte. Das erhaltene Produkt wird wieder mit Aetzkalk gemengt und auf dieselbe Weise noch fünf oder sechsmal destillirt. Man erhält endlich drei Viertel des angewandten Kampferggewichts in einem farblosen Oel, welches geradeso zusammengesetzt ist wie das Terpentinöl.

Um es von den noch darin befindlichen Spuren von künstlichem Kampher, die es hartnäckig zurückhält, zu reinigen, kann man es über Baryt oder über eine Legirung von Kalium und Antimon destilliren. Indem man die ersten Produkte auffängt, erhält man ein klares Oel, welches dem Terpentinöl seiner Elementarzusammensetzung der Dichtigkeit seines Dampfes und fast aller übrigen Eigenschaften nach gleicht, das aber erstarrt, wenn Salzsäure darauf einwirkt, ohne dabei einen flüssigen Rückstand zu geben. Es ist dieß die Basis des künstlichen Kamphers, das nunmehr von jenem andern Oel geschieden ist, welches dieselbe in dem gemeinen Terpentinöl begleitet.

Roſe das durch Kali getrocknete Ammoniakgas ſehr langſam in das mit waſſerfreier Schwefelſäure gefüllte Gefäß zu leiten. Dieſes Gefäß muß man beſtändig kühl erhalten und außerdem muß die Schwefelſäure in dünnen Schichten darein eingetragen ſeyn. In der That umhüllt das ſich bildende Sulfamid die zu großen Tropfen der waſſerfreien Schwefelſäure und erlaubt dem Ammoniak nicht mehr, ſie zu durchdringen. Alsdann bildet ſich manchmal ein ſaures Produkt, welches das Anſehen des Glaſes oder des arabiſchen Gummis hat. Dieſen Stoff muß man ſchleunigſt in einem Achatmörſer zerſtoßen und von Neuem der Einwirkung des trocknen Ammoniakgaſes unterworfen, wenn man ein neutrales Produkt zu erhalten wünſcht.

Dieſes Produkt, welches ich Sulfamid nenne, hat das Anſehen eines weißen, leichten Pulvers. Wenn es nicht überſchüſſige Säure enthält, ſo zieht es die Feuchtigkeit der Luft nicht an und zerſetzt ſich nicht; dagegen zieht es Feuchtigkeit an, zerfließt und zerſetzt ſich gänzlich, wenn es einen erheblichen Ueberſchuß von Säure enthält.

Das Sulfamid löſt ſich ſehr leicht in kaltem Waſſer; ſeine Löſung iſt neutral oder reagirt nur ſchwach alkaliſch, und hat einen bittern Geſchmack, wie jene des gewöhnlichen waſſerhaltigen Ammoniakſulfats.

Das Sulfamid iſt, wie das waſſerhaltige Sulfat, unlöslich in Alkohol; man kann es ſelbſt einige Zeit mit dieſem Auflöſungsmittel in Berührung laſſen, ohne daß es eine Veränderung erleidet.

Wenn man der Auflöſung des Sulfamids, ſelbſt in der Kälte, eine Auflöſung von Kali zuſetzt, ſo entwickelt ſich Ammoniak. Das aufgelöſte kohlenſaure Kali hat die nämliche Wirkung. Jedoch wenn man es mit wohlgetrocknetem, kohlenſaurem Baryt oder dergleichen kohlenſaurem Kalk reibt, zeigt ſich keine Entwicklung von Ammoniakgas, wie dies bei dem waſſerhaltigen Sulfat der Fall iſt; um eine ſolche Entbindung herbeizuführen, muß man das Gemeng naß machen.

Wenn man concentrirte Schwefelſäure auf das Sulfamid gießt, ſo entbindet ſich keine ſchweflichte Säure; wenn man es mit Schwefelſäure im Ueberſchuß bei gelinder Wärme



handelt, ſo löſt es ſich, wiewohl mit Schwierigkeit, auf und ſchlägt ſich aus der Flüſſigkeit nach deren Erkalten wieder nieder.

Das Sulfamid wird durch Feuer zerſetzt wie das gewöhnliche Sulfat; es ſchmilzt und verwandelt ſich anfangs in ſaures Sulfat, dann giebt es Sulfat und Sulfit, die ſich am Halſe der Retorte in Kryſtallen anlegen; zu gleicher Zeit entwickelt ſich Ammoniak.

Wiewohl dieſer Stoff durch ſeine Löslichkeit, ſein Verhalten zum Alkohol u. ſ. w. dem waſſerhaltigen, ſchwefelſauren Ammoniak ſehr ähnlich iſt, ſo unterſcheidet er ſich doch davon in mehreren Beziehungen, ſo daß man ihn nicht den Salzen beizählen kann und genöthigt iſt, ihn als einen Körper eigener Art zu betrachten.

Wenn man eine Löſung von Sulfamid mit einer Löſung eines Barytſalzes miſcht, ſo bildet ſich zwar ein Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt, aber dieſer Niederſchlag zeigt, ſelbſt nach einer längeren Ruhe und einem längeren Aufwallen, niemals die Menge Schwefelſäure, welche zur Bildung des Sulfamids angewendet wurde.

Die Kalk- und Strontianſalze wirken auf eine noch auffallendere Weiſe ein, wodurch man es leicht von gewöhnlichem Ammoniakſulfat unterſcheiden kann.

Wenn man in eine concentrirte Auflöſung von Sulfamid eine Löſung von Strontiumchlorür gießt, ſo entſteht kein Niederſchlag, während das ſchwefelſaure Ammoniak unter denſelben Umſtänden auf der Stelle einen bedeutenden Niederſchlag von Strontianſulfat giebt. Eine Auflöſung von Chlorcalcium verhält ſich auf gleiche Weiſe.

Wenn man dieſe Flüſſigkeiten zum Sieden bringt, trüben ſie ſich jedoch: aber um alle Schwefelſäure des Sulfamids in Form von Strontian- oder Kalkſulfat zu erhalten, muß man das Gemiſch zur Trockne abdampfen, den Rückſtand mit Salzſäure behandeln und von Neuem trocknen.

Das Sulfamid kann lange in Waſſer aufgelöſt erhalten werden; man kann es ſogar zum Kryſtalliſiren bringen, ohne daß es eine Veränderung erleidet. Es liefert Kryſtalle, die aus Nadeln oder Blättchen zuſammengeſetzt ſind, ſehr ver-

ſchieden von den Kryſtallen, die das ſchwefelſaure Ammoniak gibt.

Dieſer Stoff kann, ſtreng genommen, auf zweierlei Weiſe betrachtet werden. Es hindert uns nichts, darin eine einfache Verbindung von Schwefelſäure und Ammoniak (SO^3, $Az^2 H^6$) zu ſehen, und dann würde ſeine Auflöſung in Waſſer eine einfache iſomeriſche Abänderung der wäſſerigen Auflöſung des gewöhnlichen Ammoniakſulfats ſeyn.

Jedoch führt eine offenbare Analogie darauf, ihn als einen Stoff aus der Familie der Amide zu betrachten, der ſich zum waſſerhaltigen ſchwefelſauren Ammoniak verhalten würde, wie das Oxamid zum ſauerkleeſauren Ammoniak. Auf alle Fälle muß bemerkt werden, daß dieſes neue Amid Waſſer enthält; aber man weiß, daß die Gegenwart des Waſſers die Exiſtenz dieſer Zuſammenſetzungen nicht unmöglich macht; mir ſcheint es angemeſſen, dieſen Stoff als ein Amid von der Formel

$$SO^3, Az^2 H^4, H^2 O$$

zu betrachten.

3307. Unterſchwefelſaures Ammoniak. Es wird bereitet, indem man unterſchwefelſaures Mangan durch hydrothionſaures Ammoniak zerſetzt. Es kryſtalliſirt in Prismen, die in Waſſer ſehr löslich und an der Luft unveränderlich ſind. Dieſe Kryſtalle löſen ſich bei 16° in 0,79 Theilen Waſſer auf.

Schweflichtſaures Ammoniak. Es beſitzt einen kühlenden und ſtechenden Geſchmack. Der Luft ausgeſetzt, abſorbirt es eine gewiſſe Menge Sauerſtoff und verwandelt ſich ſchnell in ſchwefelſaures Ammoniak. Dieſe Umwandlung geht eben ſo ſchnell vor ſich, wenn es in Waſſer aufgelöſt iſt. Außer Berührung mit Luft in einem Deſtillirgefäß erhitzt, zerſetzt es ſich in Waſſer, Ammoniak und ſaures Sulfit, das ſich an den Hals des Gefäßes anlegt. Wenn man die Ergebniſſe dieſer Reaction näher unterſuchte, würde man wahrſcheinlich unter den daraus hervorgehenden Producten eine gewiſſe Menge Sulfimid finden. Dieſes Salz löſt ſich in ſeinem eigenen Gewichte kalten Waſſers und in einer noch kleinern Menge ſiedenden Waſſers. Indem es ſich auflöſt, bringt es eine ſehr beträchtliche Kälte hervor.



Man bereitet es, indem man ſchweflichtſaures Gas in eine Auflöſung von Aetzammoniak leitet.

Sulfimid oder waſſerfreies Ammoniakſulfit.

3308. Die erſten Notizen über dieſen Stoff ſind wir Döbereiner'n ſchuldig, der es in Geſtalt einer ſoliden, lichtbraunen Maſſe erhielt, die ſich ihm in farbloſes Ammoniakſulfit zu verwandeln ſchien, als ſie mit Waſſer zuſammengebracht wurde.

Heinrich Roſe hat neuerdings dieſen Stoff einer aufmerkſamen Prüfung unterworfen.

Wenn man waſſerfreie, ſchweflichte Säure und trocknes Ammoniak verbindet, ſo erhält man eine ſchmierige Maſſe von rother, ins Gelbe ſpielender Farbe. Wendet man Ammoniak im Ueberſchuß an, ſo legt ſie ſich an die Wände des Gefäßes in Geſtalt ſternförmiger Kryſtalle von rother Farbe, die ſich beſonders bei einem gewiſſen Grade von Abkühlung erzeugen.

Dieſe Kryſtalle haben die Zuſammenſetzung eines neutralen Ammoniakſulfits (SO^2, $Az^2 H^6$). Nie bildet ſich ein baſiſches Produkt bei der Operation; aber wenn man einen großen Ueberſchuß von ſchweflichtſaurem Gas anwendet, kann man eine ſaure Verbindung erhalten, die dann aus der Vereinigung gleicher Volumina beider Gaſe hervorgeht, wie dies folgende Tabelle nach Verſuchen von Roſe zeigt.

Ammoniak	ſchweflichtſaures Gas
28 Vol. Ammoniak abſorb.	26 Vol. ſchweflichtſaures Gas.
28	25,4
19	18,5
20,4	19,2
17,6	15,6
16,8	16,7

Es verſchwand alſo immer etwasſ ſchweichte Säure als Ammoniak, was mit den Verſuchen von Gay-Luſſac übereinſtimmt, welche dargethan haben, daß die ſchweflichte Säure in einem Zuſtande von etwas ſtärkerer Verdichtung auftritt, als die andern Gaſe. Wie alſo 100 Vol. Sauerſtoff nur 96 Vol. ſchweflichte Säure erzeugen, ſo muß man ſchließen, daß 96 Vol. ſchweflichte Säure 100 Vol. Ammo-

niak verdichten werden, wie ſich dies in den Verſuchen von Roſe zeigt.

Das ſaure, durch gleiche Volumina beider Gaſe erzeugte Produkt iſt wenig unterſucht worden. Roſe hat ſeine ganze Aufmerkſamkeit dem neutralen Produkte zugewendet, das aus zwei Volumina Ammoniakgas und einem Volumen ſchweflichtſaurem Gas entſteht. Dieſes iſt es, was wir Sulfimid nennen wollen.

Der Luft ausgeſetzt, abſorbirt das Sulfimid Waſſer, wird weiß und zerfließt endlich. Es löſt ſich in Waſſer ganz und mit der größten Leichtigkeit auf. Anfangs zeigt die Auflöſung eine bleichgelbe Farbe, die in der Folge verſchwindet; mit der Zeit läßt dieſe Auflöſung etwas Schwefel niederfallen. Das Sulfimid giebt unmittelbar einen ähnlichen Bodenſatz, wenn man es auflöſt, nachdem es lange Zeit aufbewahret worden.

Die friſch bereitete Auflöſung verhält ſich, in Betreff einiger Stoffe, wie eine Auflöſung von ſchweflichtſaurem Ammoniak; aber die Mehrzahl der Reagentien veranlaſſen ganz andere Veränderungen. Eben ſo verhält es ſich mit dem an der Luft zerfloſſenen Sulfimid.

Z. B. mit Salzſäure behandelt, nimmt es bei einem gewiſſen Grade von Verdichtung eine röthliche Farbe an; es entſteht ein ſtarker Geruch nach ſchweflichter Säure, ohne daß ein Abſatz von Schwefel erfolgt. Wenn man aber die Flüſſigkeit zum Sieden bringt, ſo giebt die Zerſetzung Schwefel und geht auf gleiche Weiſe vor ſich, als ob die Auflöſung ein Hypoſulfit enthielte. Wenn ſie beendigt iſt, ſo findet man viel Schwefelſäure in der Flüſſigkeit; ein Barytſalz, welches man hineinbringt, giebt einen reichlichen Niederſchlag von ſchwefelſaurem Baryt.

Das gelöſte Sulfimid verwandelt ſich, wenn es lange Zeit in verſchloſſenen Gefäßen aufbewahrt worden, in der Kälte von freien Stücken in neutrales unterſchweflichtſaures und neutrales ſchwefelſaures Ammoniak.

Wenn man einen Ueberſchuß von ſchweflichter Säure zur Bereitung des Produktes angewendet hat, ſo entwickelt ſeine Auflöſung noch ſchweflichte Säure unter dem Einfluſſe



der Salzsäure, gibt aber durch ein fortgesetztes Aufkochen keinen Schwefel. Sie verhält sich also hinsichtlich dieser Säure, wie wasserhaltiges schweflichtsaures Ammoniak; aber zu den übrigen Reagentien verhält sie sich auf dieselbe Weise, wie das Sulfimid.

Die frische Auflösung des Sulfimids wirkt auf die selenichte Säure wie das Ammoniaksulfithydrat: sie veranlaßt einen rothen Niederschlag von reinem Selen. Der Selenniederschlag vermindert sich, je älter die Auflösung wird, und er ist alsdann von Schwefel begleitet.

Das aufgelöste, salpetersaure Silber bewirkt in der frischen oder alten Auflösung des Sulfimids dieselben Veränderungen, wie in den Auflösungen der Hyposulfite; ebenso verhält es sich mit dem Quecksilberperchlorür und dem Kupfersulfat. Bei der Siedhitze erhält man Sulfüre des Silbers, des Quecksilbers und des Kupfers.

Das Kalihydrat entwickelt, selbst in der Kälte, in der frischen Auflösung des Sulfimids einen Ammoniakgeruch. Wenn man hierauf die Flüssigkeit mit Salzsäure sättigt, so entsteht nach Verlauf einiger Zeit schweflichte Säure und es setzt sich Schwefel ab. Eine schwache Auflösung von Sulfimid, mit einem Ueberschuß von Kalihydrat gemischt und einer fortgesetzten Kochung unterworfen, bis der Ammoniakgeruch aufhört, sich bemerklich zu machen, giebt im Gegentheil schweflichte Säure ohne einen Absatz von Schwefel, wenn man sie nach ihrem Erkalten mit Salzsäure sättigt.

Man sieht, daß das Sulfimid sich wesentlich von den gewöhnlichen Sulfiten unterscheidet, insofern es, in Wasser aufgelöst, (langsam, wenn man es sich selbst überläßt, hingegen schnell unter dem Einflusse gewisser Reagentien) sich in Schwefelsäure und unterschweflichte Säure zersetzt.

Diese Verbindung muß folglich als ein Amidhydrat betrachtet werden, das die Formel

$$SO, Az^2 H^4, H^2 O$$

hat.

3309. Salpetersaures Ammoniak. Dieses Salz war den alten Chemikern unter dem Namen Nitrum flammans bekannt. Es besitzt einen scharfen, sehr stechenden Ge-

ſchmack; es zerfließt leicht und löſt ſich in zwei Theilen Waſſer bei 15° und in weniger als einem Theile ſiedenden Waſſers. Es kryſtalliſirt in langen, ſechsſeitigen, durchſcheinenden, ſehr glänzenden Prismen, wenn man ſeine Auflöſung langſam abdampft und ſie allmählig erkalten läßt. Wenn im Gegentheil die Auflöſung raſch vor ſich geht, ſo erfolgt eine Kryſtalliſation in langen, biegſamen Nadeln. Dem Feuer ausgeſetzt, kommt es in wäſſeeigen Fluß und wird dunkel. Stärker, bis gegen 200°, erhitzt, zerſetzt es ſich in Waſſer und Stickſtoffprotoxyd: die Bereitung letzterer Gasart geſchieht mittelſt dieſes Salzes. Wenn das Feuer nicht gehörig geleitet wird, ſo erfolgt die Zerſetzung zu raſch, und es entſteht ſalpetrigſaures Ammoniak, Ammoniak und Stickſtoffdeutoxyd, das mit dem erzeugten Protoxyd gemengt erſcheint. Wirft man es in einen glühenden Tiegel, ſo entzündet es ſich ſchnell und giebt dann die gewöhnlichen Produkte der Zerſetzung von Nitraten.

Es wird directe mittels cauſtiſchen oder kohlenſauren Ammoniaks und ſchwacher Salpeterſäure bereitet.

Wenn man ſchön kryſtalliſirtes, ſalpeterſaures Ammoniak nimmt und es einer Temperatur von ungefähr 150° ausſetzt, ſo liefert es eine weiße, compacte Maſſe, die gegen dieſe Temperatur hin ſich langſam ſublimirt. Man meinte ehemals, dieſes Sublimat ſey nichts anderes, als das ſalpeterſaure Ammoniak ſelbſt; aber alles veranlaßt uns zu glauben, daß es Nitramid enthalte, was zu einer ſehr ſorgfältigen Unterſuchung deſſelben auffordert.

Dieſes Salz enthält

1 At. Salpeterſäure . .	67,50
1 At. Ammoniak . . .	21,25
2 At. Waſſer	11,35
	100,00

Salpetrichtſaures Ammoniak. Nach Laurent verbindet ſich die ſalpetrichte Säure mit dem trocknen Ammoniak; aber das Produkt ſcheint den Amiden analog zu ſeyn.

Unterſalpetrichtſaures Ammoniak. Man erhält es, indem man unterſalpetrichtſaures Blei mit ſchwefelſaurem Ammoniak behandelt. Die geringſte Temperaturerhöhung

Die trocknen Sauerſtoffſäuren verbinden ſich nicht mit dem Ammoniak, ohne daß dies eine tiefgreifende Veränderung erfährt und ohne daß ſie ſelbſt eine offenbare Modification erleiden, in Folge deren Zuſammenſetzungen entſtehn, die den Amiden analog ſind. Dieſe Erſcheinungen ſollen, bezüglich auf die Schwefelſäure und ſchweflichte Säure, im Verfolg näher unterſucht werden.

Unter Einfluß des Waſſers verbinden ſich die Sauerſtoffſäuren mit dem Ammoniak, indem ſie Salze bilden, die ſtets mit Hydratwaſſer verbunden ſind — wenigſtens nach den bis jetzt über dieſe Zuſammenſetzungen angeſtellten Verſuchen.

Man kann ſich alſo die eben bezeichneten Verbindungen auf folgende Weiſe vorſtellen:

Salzſaures Ammoniak $= Ch^2 H^2, Az^2 H^6$
Waſſerfreies ſchwefelſaures $= SO^3, Az^2 H^6$
Waſſerhaltiges ſchwefelſaures $= SO^3, Az^2 H^6, H^2 O$

Das waſſerfreie Sulfat beſitzt Eigenſchaften, zufolge deren man mit Grund eine Formel vorziehn kann, die jener eines mit Hydratwaſſer verbundnen Amids analog iſt, nämlich

$$SO^2, Az^2 H^4, H^2 O$$

Die Ammoniakverbindungen, wie jene der bereits näher unterſuchten Kohlenwaſſerſtoffe, laſſen ſich alſo durch Formeln von einer allgemeinen Form ausdrücken. Vier Volumina dieſer waſſerſtoffigen Baſen erſetzen ſtets ein Atom Kali, wie bereits bemerkt worden iſt.

3296. Es iſt jedoch hier der Ort, eine Theorie wieder aufzunehmen, die bereits Ampère aufgeſtellt hat, bei Gelegenheit der eigenthümlichen, unter dem Namen ammoniakaliſcher Hydrüre des Queckſilbers oder des Kaliums und Queckſilbers beſchriebenen Verbindungen. Dieſe Zuſammenſetzungen, die man mit ſo viel Grund mit den Legirungen verglichen hat, würden nach Ampère eine Art Metall, beſtehend aus 2 Volumina Stickſtoff und 8 Volumina Waſſerſtoff, enthalten. Es hält uns nichts ab, eine ſolche Zuſammenſetzung den Metallen an die Seite zu ſtellen, nachdem man bereits das Cyan dem Chlor und ähnlichen, nichtmetalliſchen Stoffen an die Seite geſetzt hat.

zurückgekehr, wonach das Ammoniak an und für ſich die Rolle einer Baſe ſpielt. Dieſe beinahe vergeſſene Erörterung ward nun vermöge ihres Zuſammenhangs mit der Theorie der Aetherarten wieder angeregt.

Es iſt unmöglich das Umfaſſende und Erhabne eines Geſichtspunktes zu verkennen, von dem aus alle dieſe ſo verſchiedenen Verbindungen auf die bekannten Geſetze, die in jenen der Metalloxyde herrſchen, zurückgeführt erſcheinen würden. Man wird ſich alſo nicht wundern, wenn ich, bei mancher Gelegenheit, ungeachtet der Gründe, die mich bewogen haben, der entgegengeſetzten Anſicht zu huldigen, mich der eben bezeichneten zugeneigt habe.

Von einer andern Seite betrachtet, verhält es ſich immerhin auch nicht wie mit einer einzeln ſtehenden Thatſache, wenn man dem Ammoniak die Rolle einer alkaliniſchen Baſe zutheilt. Man ſieht hierin nur eine Folge eines Princips, das nicht weniger umfaſſend und der Aufmerkſamkeit werth iſt, als das vorher erwähnte. In der That iſt es nicht naturgemäß, anzunehmen, daß der Waſſerſtoff in Vereinigung mit den einfachen Stoffen bald Säuren, bald Baſen bilden könne, je nachdem ſeine Eigenthümlichkeiten dem antagoniſtiſchen Element gegenüber vorherrſchen oder unterliegen?

Wenn die Theorie des Ammoniums allgemein angenommen worden wäre, würden der Schwefeläther und ſeine Analoga die Rolle einer Baſe zugetheilt erhalten haben. In dem ganzen Vereine der bekannten Erſcheinungen ſind es nur jene, welche ſich auf die Theorie der Subſtitutionen beziehen, die nur aus einer bloßen Hypotheſe — jener, welche in dieſem Werk angenommen worden, — zu erklären ſind. So iſt, wenn ich nicht irre, der Stand der Sache, indem ich dieſe Zeilen ſchreibe. Wie in allen Uebergangsperioden in den Wiſſenſchaften haben die zahlreichen Thatſachen, die ſeit einigen Jahren unterſucht worden ſind, indem ſie den Kreis der Unterſuchung erweiterten, ſtatt die Frage, welche die erſten Schwierigkeiten veranlaßte, aufzuhellen, im Gegentheil unſre Zweifel vermehrt.

Dieſe Hypotheſen bei Seite laſſend, werden wir uns hier an die reine und einfache Darſtellung der Thatſachen

halten, bis die Erfahrung entschieden haben wird. Wir werden also das Ammoniak als eine Base an und für sich betrachten.

3297. Die allgemeinen Charactere der Ammoniaksalze verdienen einige Aufmerksamkeit, insofern sie jenen der Kali- oder Natronsalze sehr analog sind; wiewohl ihre Zusammensetzung sie gerade jenen Aetherarten sehr nahe bringt, welche sich von ihnen durch ihre Eigenschaften in hohem Grade unterscheiden.

Die Ammoniaksalze sind sämmtlich löslich, farblos und von stechendem Geschmack. Sie sind alle fest, ausgenommen das basische Fluoborat. Sie sind neutral, basisch oder sauer, je nach den Verhältnissen der Säure zur Base. Die basischen Salze haben gewöhnlich einen ammoniakalischen Geruch.

Viele von ihnen und namentlich jene, welche gasförmige Säuren enthalten, verflüchtigen sich ohne Veränderung. Diejenigen, welche beständige Sauerstoffsäuren enthalten, zersetzen sich durch die Wärme, indem sie verschiedene Produkte geben, unter denen die Amide zu suchen wären.

Das Chlor zersetzt jederzeit ihre Base, indem es Stickstoffchlorür bildet oder den Stickstoff frei werden läßt.

Das Kaliumamalgam bildet mit allen diesen Salzen das bereits untersuchte ammoniakalische Hydrür.

Die Basen der ersten Abtheilung scheiden daraus in der Kälte das Ammoniak ab. Theilweise bewirkt eben dies die Magnesia, und so verhält es sich auch mit den Oxyden von Zink, Kupfer, Nickel, Kobalt und überhaupt mit den Oxyden, die mit dem Ammoniak Doppelsalze bilden.

In den Ammoniaksalzen findet sich die Säure mit allen ihren Characteren wieder. So fällt das Hydrochlorat die Silbersalze und besitzt alle Eigenschaften der aufgelösten Chlorüre; das Sulfat fällt die Barytsalze und gleicht völlig den löslichen metallischen Sulfaten u. s. w.

Man kann also gewissermassen festsetzen, daß in dieser Klasse von Salzen Base und Säure leicht und schnell jenen Gesetzen folgen, nach welchen die Reactionen der Säuren, der Basen oder der Salze auf die Salze geschehen, d. h. den so fruchtbaren Gesetzen, die Berthollet aufgestellt hat.

dünnter Schwefelſäure erhält, mit Ammoniak ſättigt. Man filtrirt die Flüſſigkeit, um den neutralen phosphorſauren Kalk abzuſondern, der ſich niederſchlägt, und concentrirt ſie. Man erhält große Kryſtalle, die ſich in fünf Theilen kalten Waſſers und in einer geringeren Menge ſiedenden Waſſers auflöſen. Einer erhöhten Temperatur ausgeſetzt, läßt dieſes Salz ſein Ammoniak entweichen und man erhält glaſichte Phosphorſäure. Auf dieſer Zerſetzung beruht ſogar eine der zur Bereitung dieſer Säure angewendeten Verfahrungsweiſen.

Dieſes Salz enthält

1 At. Phosphorſäure	892,3	62,07
1 At. Ammoniak .	214,5	14,55
6 At. Waſſer . .	337,5	23,28
	1444,3	100,00

Man erhält ein baſiſches Ammoniakphosphat, indem man Aetzammoniak in eine Auflöſung von neutralem oder ſaurem phosphorſaurem Ammoniak gießt. Dieſer Stoff iſt ſehr wenig löslich in Waſſer und ſchlägt ſich daraus in Form eines dicken Magma nieder. An der freien Luft verliert er ſein überſchüſſiges Ammoniak und verwandelt ſich in neutrales Phosphat.

Phosphorichtſaures Ammoniak. Dieſes Salz iſt zerfließlich. Es iſt in zwei Theilen kalten Waſſers und in einer geringeren Menge ſiedenden Waſſers löslich.

Durch die Einwirkung der Wärme verwandelt es ſich in Ammoniak und phosphorichte Säure, welche ſich ihrerſeits in Phosphorwaſſerſtoff und Phosphorſäure zerſetzt.

3311. Arſenikſaure Ammoniakſalze. Das neutrale Salz wird bereitet, indem man einen Ueberſchuß von Ammoniak in eine Auflöſung von Arſenikſäure gießt, bis ein Niederſchlag entſteht; man filtrirt die Flüſſigkeit, welche durch freiwillige Verdunſtung, große Kryſtalle giebt, deren Form das ſchiefe Prisma mit rhomboidaler Baſis iſt. Dieſes Salz färbt den Veilchenſyrup grün. Der Luft ausgeſetzt, wenn es kryſtalliſirt iſt, verwittert es und verwandelt ſich in ſaures Arſeniat.



Es enthält

1 At. Arseniksäure .	1440,7	65,4
2 At. Ammoniak .	429,0	19,3
6 At. Wasser . . .	337,5	15,3
	2207,5	100,0

Das Doppelarseniat erhält man, indem man einen Ueberschuß von Säure zu der neutralen Verbindung setzt. Es krystallisirt durch freiwillige Verdunstung in großen regelmäßigen Krystallen, deren primitive Form das Octaeder mit quadratischer Basis ist; es ist unveränderlich an der Luft.

Es enthält

1 At. Arseniksäure .	1440,7	72,4
1 At. Ammoniak .	214,4	10,7
6 At. Wasser . . .	337,5	16,9
	1962,7	100,0

Wenn man einen Ueberschuß von Ammoniak zu den vorigen Salzen setzt, so erhält man einen Niederschlag von basischem, wenig löslichem Arseniat.

Arsenigsaures Ammoniak. Wenn man arsenige Säure in caustischem Ammoniak auflöst, kann man eine neutrale Auflösung erhalten; aber wenn diese abgedampft wird, so giebt sie arsenige Säure, die krystallisirt, und Ammoniak, welches entweicht.

3312. Borsaure Ammoniaksalze. Man bereitet das neutrale Salz, indem man Borsäure mit Aetzammoniak in bedeutendem Ueberschusse in Berührung bringt und die Auflösung freiwillig verdunsten läßt. Man erhält Krystalle von octaedrischer Form. Dieses Salz verwittert und bedarf gegen 12 Theile Wasser um sich aufzulösen.

Wenn man so genau als möglich Borsäure mit Ammoniak sättigt, ohne einen Ueberschuß davon zuzulassen, so erhält man doppeltborsaures Ammoniak, das in durchscheinenden, an der Luft unveränderlichen Prismen krystallisirt. Die Borsäure hat so wenig Verwandtschaft zum Ammoniak, daß dieses Salz selbst nach Art der Alkalien reagirt.

Es giebt ein Ammoniaksubborat, welches man erhält, indem man das neutrale Borat mit Hülfe der Wärme in sehr concentrirter Ammoniakflüssigkeit auflöst. Wenn man kry-

ſtalliſirte Borſäure in ein Probirgefäß mit Ammoniakgas bringt, ſo findet eine Abſorption von Gas ſtatt und es erzeugt ſich daſſelbe Salz. Die Einwirkung der waſſerfreien Borſäure auf das Ammoniak iſt noch nicht erforſcht worden. Es bildet ſich ohne Zweifel ein Amid.

3313. Kohlenſaure Ammoniakſalze. Anderthalbkohlenſaures Ammoniak. Man erhält es in den Laboratorien, indem man in einer ſteinzeugenen oder metallenen Retorte 8 Theile Salmiak und 10 Theile Kreide gleichzeitig erhitzt. Das Gemenge muß vollkommen trocken ſeyn. Man erhitzt die bis zu drei Viertheilen angefüllte Retorte ſtufenweiſe, bis ſie glühend wird. Das anderthalb kohlenſaure Ammoniak entwickelt ſich in Geſtalt eines weißen Dampfes, welcher ſich in der abgekühlten Vorlage verdichtet, wo man es ſammelt, wenn die Operation zu Ende iſt. Es erſcheint in Geſtalt eines weißen, dem Lichte durchgänglichen Salzes von dichtem körnig-kryſtalliniſchen Gefüge. Um es herauszunehmen zerbricht man die Vorlage. In der Retorte bleibt Chlorcalcium zurück.

Man bereitet dieſes Salz im Großen für die Bedürfniſſe des Handels. Man bedient ſich verkitterer ſteinzeugener Retorten, um die Zerſetzung vorzunehmen. Die Vorlage iſt ein glaſirtes Gefäß, das aus zwei Stücken beſteht, um das Salz herausnehmen zu können, ohne das Gefäß zu zerbrechen. Mittels eines Loches, das mit einem Pflock verſchloſſen iſt, leitet man den Gang der Hitze gehörig. Wenn man bei Wegnahme des Pflockes bemerkt, daß die Gaſe mit Gewalt herausdringen, vermindert man das Feuer. Im entgegengeſetzten Falle vermehrt man es.

Um alles Carbonat zu erhalten, welches die Operation liefern kann, muß man das Feuer vorſichtig und langſam regieren, damit das Produkt Zeit genug hat, ſich zu verdichten. Außerdem muß man ſehr reine Stoffe anwenden, um die Nothwendigkeit einer Rectification zu umgehen. Robiquet hat dargethan, daß man einen großen Theil des Salzes verliert, wenn man es zum zweiten Male ſublimirt, wie man es mit den Portionen thun muß, welche ſich im untern



Theile der Vorlage verdichtet haben und mit Flüssigkeit geschwängert sind.

Dieses Salz zeigt einen eigenthümlichen Charakter, worüber Pelouze einige Versuche angestellt hat. Wenn man es destillirt, so werden die Kohlensäure und das Ammoniak frei und können neben einander in Gasgestalt bestehen. Erst nach sehr langer Zeit stellt sich die Verbindung wieder her. Dieser Umstand erklärt die Verluste, von denen eben gesprochen wurde, also die Nothwendigkeit, worin man sich befindet, die erste Destillation langsam vor sich gehn zu lassen.

Das anderthalbkohlensaure Ammoniak, welches sich unter den oben beschriebenen Umständen bildet, geht aus sehr verwickelten Reactionsverhältnissen hervor. Es bildet sich zu gleicher Zeit Chlorcalcium, Wasser, anderthalbkohlensaures Ammoniak und freies Ammoniak. Da das gebildete Salz selbst Wasser enthält, so theilt sich das erzeugte Wasser in zwei Theile, wovon der eine frei bleibt und dazu dient, den Ueberschuß von Ammoniak aufzulösen, der andere aber sich mit dem Sesquicarbonat verbindet.

Folgende Formel versinnlicht diese Reactionsverhältnisse:

$$3\,(Ch^2\,H^2,\ Az^2\,H^6) + 3\,(Ca\,O,\ C^2\,O^2) =$$
$$2\,(Az^2\,H^6,\ C^3\,O^3,\ H^2\,O) + Az^2\,H^6 + H^2\,O + 3\,Ca\,Ch^2.$$

Das frisch bereitete anderthalbkohlensaure Ammoniak enthält also

4 Vol. Ammoniak . .	214,5	28,9
3 Vol. Kohlensäure . .	414,8	55,9
2 Vol. Wasserdampf . .	112,5	15,2
	741,8	100,0

Läßt man es an der Luft liegen, so verliert dieses Salz ein Volumen Ammoniakgas, zieht ein Volumen Wasserdampf an und wird so zu gewöhnlichem Bicarbonat.

Man stößt also im Handel nothwendigerweise auf Carbonat in verschiedenem Zustande, je nachdem es neu oder alt ist.

Das anderthalbkohlensaure Ammoniak zeigt die Reactionserscheinungen des Ammoniaks: es färbt den Veilchensyrup bedeutend grün, besitzt einen scharfen und stechenden

Geſchmack und einen ſehr deutlichen Ammoniakgeruch. Es iſt ſehr flüchtig und verdunſtet nach und nach an freier Luft, ſelbſt bei gewöhnlicher Temperatur: man vertreibt es ſehr leicht aus ſeiner Auflöſung in Waſſer, wenn man dieſe Auflöſung zum Sieden bringt. Es iſt ſehr löslich in kaltem Waſſer. Mit den verſchiedenen alkaliniſchen Baſen in Berührung gebracht, überläßt es ihnen ſeine Säure und läßt ſein Ammoniak entweichen. Es fällt die Kalkſalze, aber die Reaction iſt mit einer Entbindung von Kohlenſäure begleitet.

Wiewohl es bei der Temperatur des ſiedenden Waſſers flüchtig iſt, kann es doch aus einer heißen Auflöſung durch Abkühlung in Kryſtallen erhalten werden. Dazu reicht es hin, Waſſer von 60 oder 80° C. damit zu ſättigen. Man filtrirt die Auflöſung, und ſie ſetzt durch Abkühlung eine große Anzahl durchſcheinender, körniger Kryſtalle ohne deutlich ausgeprägte Form ab. In dieſem Zuſtande verkauft man es in den Apotheken unter dem Namen flüchtiges, engliſches Salz.

Das anderthalbkohlenſaure Ammoniak durch Sublimation erhalten, wurde von den alten Chemikern mit dem Namen feſtes, flüchtiges Alkali bezeichnet.

3314. Doppeltkohlenſaures Ammoniak. Man bereitet dieſes Salz, indem man einen Strom Kohlenſäuregas in eine Auflöſung von cauſtiſchem Ammoniak oder anderthalbkohlenſaurem Ammoniak leitet. Man kann es ſogar erhalten, wenn man dieſes letztere Salz an der Luft liegen läßt; es verliert einen Theil ſeines Ammoniaks und verändert ſich in Bicarbonat.

Das doppeltkohlenſaure Ammoniak iſt weniger löslich in Waſſer, als das anderthalbkohlenſaure; es löſt ſich in acht Theilen kalten Waſſers und in einer geringern Quantität heißen Waſſrrs auf, aus welcher es ſich durch Abkühlung wieder ausſcheidet. Sein Geſchmack und ſeine Reactionserſcheinungen ſind nicht alkaliniſch. Es beſitzt keinen ammoniakaliſchen Geruch. Wenn man ſeine Auflöſung erhitzt, ſo ſcheidet ſich ein Theil ſeiner Kohlenſäure aus und das Salz ſelbſt verflüchtigt ſich ſodann, zu Sesquicarbonat reducirt.

Wenn man das doppeltkohlensaure Ammoniak mit einem lichen Salz in Berührung bringt, außer solchen, die Bicar- nate bilden können, so entsteht daraus eine Entbindung 1 Kohlensäuregas und ein Niederschlag von Carbonat.

Das doppeltkohlensaure Ammoniak enthält.

4 Vol. Ammoniak . . .	214,5	21,6
4 Vol. Kohlensäure . . .	553,0	55,8
4 Vol. Wasserdampf . .	225,0	22,6
	992,5	100,0

Dieses Salz wird bisweilen als Reagens angewendet.

3315. **Unterkohlensaures Ammoniak.** Wenn n ein Volumen trocknes Kohlensäuregas und zwei Volu- ia ebenfalls trocknes Ammoniakgas zusammenmischt, so mt die Gasabsorption langsam, aber vollkommen zu Stande i man erhält ein festes, weißes Produkt, welches sich an Wände des Gefäßes in Krystallen anlegt. Wenn man en Ueberschuß der einen oder andern Gasart anwendet, zeht die Absorption immer auf gleiche Weise vor sich, vor- gesetzt, daß die Gase vollkommen trocken sind. Wenn die se feucht sind, so kann man eine bedeutendere Absorption t Kohlensäuregas erlangen und es erzeugt sich dann andert- bkohlensaures oder sogar doppeltkohlensaures Ammoniak.

Wenn man das unterkohlensaure Ammoniak mit Was- behandelt, wandelt man es in anderthalbkohlensaures um.

Es ist sehr glaublich, daß dieses angebliche Salz nichts neres ist als ein Amid und daß man, statt es durch die rmel

$$C^2 O^2, Az^2 H^6$$

szudrücken, man es vielmehr aufzufassen hat, als gebil- aus

$$C^2 O, Az^2 H^4, H^2 O,$$

welchem Falle es Harnstoffhydrat darstellen würde. Nichts dient sicherlich mehr Aufmerksamkeit, als die Untersuchung ser eigenthümlichen Zusammensetzung, der einzigen unter ten, die das Ammoniak mit den trocknen Sauerstoffsäuren det, welche die Charaktere eines Salzes hinreichend deut- i zeigt, so daß man sich in Betreff ihrer täuschen konnte; in alles veranlaßt uns zu glauben, daß die bis jetzt über

deren Beſchaffenheit herrſchende Meinung einen Irrthum enthält.

3316. Das Ammoniak bildet mit vielen andern Säuren Verbindungen von geringem Intereſſe. Diejenigen, welche einige Aufmerkſamkeit verdienen, haben wir, was die organiſchen Säuren betrifft, ſchon betrachtet, indem wir uns mit den einzelnen Säuren beſchäftigten. Es bleibt uns noch übrig, einige Worte über eine Reihe von Zuſammenſetzungen zu ſagen, welche Davy ausgemittelt und neuerdings Roſe mit viel Sorgfalt und glücklichem Erfolge unterſucht hat. Dies ſind die Produkte, welche das Ammoniak durch ſeine Verbindung mit verſchiedenen metalliſchen oder nichtmetalliſchen Chlorüren bildet.

Das trockne Ammoniakgas wirkt lebhaft auf das Phosphorprotochlorür ein. Es erzeugt ſich viel Wärme und man erhält eine harte, weiße, pulverige Materie, welche hie und wieder braune Flecken zeigt: Roſe ſchreibt letztere dem durch die hervorgebrachte Temperaturerhöhung freiwerdenden Phosphor zu. Wenn man das Ammoniak ſehr langſam auf das Phosphorchlorür leitet und es mittels einer kaltmachenden Miſchung abkühlt, ſo iſt das erhaltene Ammoniakchlorophosphür vollkommen weiß und ohne braune Flecken.

Dieſe Verbindung, wenn ſie ſchön weiß iſt, löſt ſich in Waſſer langſam, aber vollſtändig auf. Ihre Zuſammenſetzung iſt ſo beſchaffen, daß, wenn man Waſſer dazu bringt, es neutrales phosphorigſaures und ſalzſaures Ammoniak giebt. Sie enthält alſo $Ph\,Ch^3 + 5\,Az\,H^3$.

Mittels dieſer Zuſammenſetzung hat Roſe neuerdings das Phosphorazotür erhalten.

Um dieſen merkwürdigen Stoff zu erhalten, glüht man friſchbereitetes Ammoniakchlorophosphür, indem man Sorge trägt, jeden Luftzugang abzuhalten. Man erreicht dieſen Zweck, indem man die Subſtanz in eine Röhre aus ſchwer ſchmelzbarem Glaſe von hinreichend großem Durchmeſſer bringt. Man erhitzt dieſe mit Vorſicht über einem guten Kohlenfeuer, während man einen Luftſtrom von Kohlenſäure, die über Chlorcalcium ausgetrocknet worden, zuleitet. Man

ß die Operation fortsetzen, bis sich keine Dämpfe von salz-
rem Ammoniak mehr entwickeln.

Der Rückstand ist reines Phosphorazotür, bestehend aus
em Atom Phosphor und zwei Atomen Stickstoff.

Ich glaube hier einige Eigenschaften dieses Stoffes an-
en zu müssen. Er erscheint in Form eines leichten, be-
ıbigen, unschmelzbaren und am Feuer, bei abgehaltenem
tzutritte, unveränderlichen Pulvers. Erhitzt man ihn an
der Luft, so bildet sich Phosphorsäure. Er ist unlöslich
Wasser und beinahe in allen Säuren. Die rauchende
lpetersäure und die concentrirte Schwefelsäure verwandeln
in Phosphorsäure. Er widersteht der Einwirkung der
igen Säuren, so wie jener der concentrirten Auflösungen
ı Alkalien. Mit geschmolzenem Kalihydrat gemengt, zer-
t er sich leicht: es entwickelt sich viel Ammoniak und es
steht phosphorsaures Kali.

Der Wasserstoff wirkt, bei der Glühhitze, auf diesen
off in sehr merkwürdiger Weise ein: er zersetzt ihn, indem
ımoniak entsteht, und läßt den Phosphor frei werden.

Das Phosphorperchlorür, wie das Protochlorür, absor-
t das trockne Ammoniakgas mit Schnelligkeit; aber die
rbindung, die es mit ihm eingeht, ist weniger beständig,
die vorige, und die absorbirten Mengen Ammoniak va-
:en außerdem sehr; das beständige Mischungsverhältniß
noch nicht bekannt.

3417. Unter den durch Metallchlorüre gebildeten Zu-
nmensetzungen werden wir uns begnügen, die folgenden
erwähnen:

Das Zinnperchlorür, in Vereinigung mit dem Am-
niak, bildet unmittelbar und mit Wärmeentwicklung eine
sammensetzung, die nach H. Rose enthält:

Zinnperchlorür	86,73
Ammoniak . .	13,27
	100,00

Man kann sie in Wasserstoffgas destilliren; sie verliert
ß ein wenig freies Ammoniak, welches entweicht. Das
asser zersetzt sie nicht.



die Auflösung von Jod-Perchlorür mit Am
Es erscheint in Gestalt kleiner, körniger Kr
einem pfeifenden Geräusch unter Verbreitun
chen, violetten Lichtes und von Joddämpfen
man sie auf glühende Kohlen oder einen
wirft. Wenn man es in einer Glasröhre erhi

Bromsaures Ammoniak. Dieses
näher erforscht.

3305. Schwefelsaures Ammoniak.
Sulfat wird im Großen bei der Fabricatio
bereiten. Man erhält es, entweder durch
ammoniakalischen Flüssigkeit, die man bei
thierischer Stoffe gewinnt, mit Schwefelsäu
man diese nämliche Flüssigkeit durch Schicht
saurem Kalk filtrirt. In dem einen wie im
hält man mit schwefelsaurem Ammoniak gesch
ser. Man concentrirt diese Flüssigkeit und
Krystallisiren, wodurch man rohes, schwefelsa
bekommt, das mit einer gewissen Menge bei
erzeugten, empyreumatischen Oeles verunrei
trocknet dieses Salz stark aus, um einen The
matischen Oeles zu verflüchtigen und den and
Carbonisation weniger löslich zu machen.

Wenn die Hitze gehörig geleitet wird, s

entbindet ſich zu gleicher Zeit Salzſäure und manchmal auch Ammoniak, wenn die Zuſammenſetzung damit geſättigt iſt.

3318. Das Ammoniak wird noch abſorbirt von den Chlorüren von Silicium, Zirconium, Arſenik, Nickel, Silber und wahrſcheinlich von noch anderen Chlorüren; es entſtehen daraus Verbindungen derſelben Art, wie die eben beſprochenen, aber ihre ſtöchiometriſchen Verhältniſſe ſind noch nicht beſtimmt. Man erinnert ſich, daß durch Erhitzung des trocknen, mit Ammoniak geſättigten Silberchlorürs in einer verſchloſſenen Röhre Faraday dahin gelangt iſt, jenes Gas in flüſſiger Form darzuſtellen. Dieſes Chlorür abſorbirt in der Kälte große Mengen deſſelben, die es bei gelinder Hitze wieder fahren läßt.

Die wichtigen Ergebniſſe, welche Roſe bei der Unterſuchung der Einwirkung des Ammoniaks auf das Phosphorprotochlorür erhalten, müſſen zu einer aufmerkſameren Unterſuchung der metalliſchen Verbindungen, von denen ſo eben die Rede war, einladen. Würden ſie nicht ein Mittel darbieten, ſich metalliſche Azotüre von beſtändiger Zuſammenſetzung zu verſchaffen?

Es würde nicht weniger intereſſant ſeyn, die Einwirkung des Ammoniaks auf die entſprechenden Bromüre, Jodüre und Sulfüre zu ſtudiren. Vielleicht würden z. B. in gewiſſen Fällen, wo die ammoniakaliſirten Chlorüre zerſtörenden Reactionen unterliegen, hiezu die durch Jod gebildeten Zuſammenſetzungen beſſer paſſen, da die Verwandtſchaft dieſes letztern Elementes zum Waſſerſtoff und ſeine Tendenz, das Ammoniak zu zerſetzen, geringer ſind.

Kapitel XIX.

Organische Alkalien und ihre Verbindungen.

3319. Unter dem Namen vegetabilische Alkalien, organische Alkalien, Alkaloide, versteht man eine Klasse von zusammengesetzten Stoffen, welche, im Allgemeinen, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Ihre Entdeckung, welche in die ersten Jahre des gegenwärtigen Jahrhunderts fällt, hat erst von 1816 an einige Wichtigkeit erlangt, zu welcher Zeit die Existenz des Morphiums, eines der bedeutendsten unter ihnen, durch Sertürner außer Zweifel gesetzt wurde. Seine erste, 1805 bekannt gemachte Arbeit blieb unbeachtet, bis eine zweite Abhandlung, welche er zehn Jahre später herausgab, die allgemeine Aufmerksamkeit auf diesen neuen Stoff lenkte. Kaum war dessen Existenz anerkannt, als Pelletier und Caventou in einer Reihe von Abhandlungen ähnliche Basen kennen lehrten, unter welchen sich das Chinin befindet, das die Therapie mit so viel Vortheil sich angeeignet hat.

Die organischen Basen zeigen sämmtlich eine kräftige Einwirkung auf den thierischen Organismus, die sie zu furchtbaren Giften oder heroischen Arzneimitteln macht. Sobald diese Eigenthümlichkeit einmal erkannt war, suchte man ähnliche Basen in allen durch ihre physiologische Wirkung bemerkenswerthen Vegetabilien, und fast immer gelang es, irgend ein neues Alkali daraus zu gewinnen. Es ist also anzunehmen, daß die Anzahl dieser Stoffe einst nicht weniger beträchtlich seyn wird, als jene der organischen Säuren.

Die organischen Basen reagiren auf die Pflanzenfarben nach Art der Alkalien, was eine Verwechselung derselben mit den basischen Kohlenwasserstoffen, von denen wir im Vorhergehenden gesprochen haben, nicht zuläßt. Sie färben



alle den Veilchensyrup grün und sättigen die kräftigsten Säuren durch einfache Mischung und ohne daß es nöthig wäre, zu den Vorsichtsmaßregeln seine Zuflucht zu nehmen, die man bei der Bildung der Aetherarten anwendet. Die Salze, die sie bilden, verhalten sich wie gewöhnliche Salze und gehorchen unmittelbar der Wirkung der Reagentien, die geeignet sind, die Säure oder die Base darin zu entdecken.

Im Allgemeinen sind die organischen Alkalien fest, es könnten aber auch flüssige existiren. Sie sind geruchlos und beständig; doch scheinen das Cinchonin, das Daturin, das Hyoscyamin, das Atropin und das Nicotin bei erhöhter Temperatur flüchtig zu seyn. Man hat sogar, im Schierling, die Existenz eines Alkali angedeutet, welches bei gewöhnlicher Temperatur riechbar und flüchtig seyn sollte.

Diejenigen, welche man am genausten kennt, sind sehr intensiv bitter oder scharf. Sie übertreffen das Wasser an Dichte und krystallisiren mehr oder weniger leicht.

Der Destillation unterworfen, zersetzen sich die firen im Allgemeinen in eine bedeutende Menge eines theerartigen Produktes, das von wenig wässeriger, empyreumatischer und ammoniakalischer Flüssigkeit begleitet ist. Es entwickelt sich wenig Gas.

In Berührung mit der Luft erhitzt, können alle diese Basen sich entzünden, und brenneu dann nach Art der Harze mit einer rußenden Flamme.

3320. Die organischen Basen verändern sich nicht an der Luft, weder im trocknen noch im feuchten Zustande.

Chlor, Brom und Jod wirken kräftig auf sie ein, denn sie werden davon aufgelöst und verändert. Aber die Produkte dieser Einwirkung sind noch nicht untersucht worden. Donné hat sich mit der färbenden Einwirkung des Brom- oder Joddampfes auf diese Stoffe beschäftigt. Im Allgemeinen nehmen sie gelbe oder braune Färbungen an, wenn man sie unter eine Glocke neben eine Kapsel, welche Brom oder Jod enthält, bringt. Diese Reaction kann nicht dazu dienen, sie unter sich zu unterscheiden. Der Schwefel verändert sie nicht und geht selbst keinerlei Vereinigung mit ihnen ein.

ſchieden von den Kryſtallen, die das ſchwefelſaure Ammoniak gibt.

Dieſer Stoff kann, ſtreng genommen, auf zweierlei Weiſe betrachtet werden. Es hindert uns nichts, darin eine einfache Verbindung von Schwefelſäure und Ammoniak (SO^3, $Az^2 H^6$) zu ſehen, und dann würde ſeine Auflöſung in Waſſer eine einfache iſomeriſche Abänderung der wäſſerigen Auflöſung des gewöhnlichen Ammoniakſulfats ſeyn.

Jedoch führt eine offenbare Analogie darauf, ihn als einen Stoff aus der Familie der Amide zu betrachten, der ſich zum waſſerhaltigen ſchwefelſauren Ammoniak verhalten würde, wie das Oxamid zum ſauerkleeſauren Ammoniak. Auf alle Fälle muß bemerkt werden, daß dieſes neue Amid Waſſer enthält; aber man weiß, daß die Gegenwart des Waſſers die Exiſtenz dieſer Zuſammenſetzungen nicht unmöglich macht; mir ſcheint es angemeſſen, dieſen Stoff als ein Amid von der Formel

$$SO^3, Az^2 H^4, H^2 O$$

zu betrachten.

3307. Unterſchwefelſaures Ammoniak. Es wird bereitet, indem man unterſchwefelſaures Mangan durch hydrothionſaures Ammoniak zerſetzt. Es kryſtalliſirt in Prismen, die in Waſſer ſehr löslich und an der Luft unveränderlich ſind. Dieſe Kryſtalle löſen ſich bei 16° in 0,79 Theilen Waſſer auf.

Schweflichtſaures Ammoniak. Es beſitzt einen kühlenden und ſtechenden Geſchmack. Der Luft ausgeſetzt, abſorbirt es eine gewiſſe Menge Sauerſtoff und verwandelt ſich ſchnell in ſchwefelſaures Ammoniak. Dieſe Umwandlung geht eben ſo ſchnell vor ſich, wenn es in Waſſer aufgelöſt iſt. Außer Berührung mit Luft in einem Deſtillirgefäß erhitzt, zerſetzt es ſich in Waſſer, Ammoniak und ſaures Sulfit, das ſich an den Hals des Gefäßes anlegt. Wenn man die Ergebniſſe dieſer Reaction näher unterſuchte, würde man wahrſcheinlich unter den daraus hervorgehenden Produkten eine gewiſſe Menge Sulfimid finden. Dieſes Salz löſt ſich in ſeinem eigenen Gewichte kalten Waſſers und in einer noch kleinern Menge ſiedenden Waſſers. Indem es ſich auflöſt, bringt es eine ſehr beträchtliche Kälte hervor.

löst sich in einem Ueberschusse von Säure, oder selbst im Alkohol wieder auf. Henri hat das reine Tannin als ein Prüfungsmittel für die Chinarinden vorgeschlagen.

Wenn man in eine Auflösung eines Hydrochlorats mit organischer Base eine verdünnte Lösung von Quecksilberdoppelchlorür gießt, so bildet sich nach Caillot ein weißer, käsiger Niederschlag, der durch Umrühren sehr reichlich entsteht. Dieser Niederschlag ist im Allgemeinen in Wasser und Alkohol leicht löslich. Er ist unkrystallisirbar, unveränderlich an der Luft. Sein Geschmack erinnert an den des Quecksilberdoppelchlorürs und an den des angewendeten Hydrochlorats. Er ist eine Zusammensetzung aus Quecksilberdoppelchlorür und dem Hydrochlorat der angewandten Base.

Die Hydriodate mit organischer Basis bilden ähnliche Verbindungen mit dem rothen Quecksilberjodür.

Man sieht hieraus, daß diese Salze sich wie das salzsaure oder hydriodsaure Ammoniak verhalten.

3321. Im Allgemeinen kommen die organischen Basen in den Vegetabilien nicht frei vor; sie finden sich darin mit mehr oder weniger starken Säuren, welche sie sättigen, verbunden. Sie lieben vorzugsweise gewisse Pflanzenfamilien und oft findet sich die nämliche Base in mehreren Arten desselben Geschlechtes. Man kann nicht sagen, daß sie irgend einem Organe eigenthümlich zukommen, wiewohl uns alles veranlaßt, zu glauben, daß sie nicht auf zufällige Weise in dem Pflanzengewebe abgelagert sind.

Nichts ist leichter, als die Extraction der unlöslichen Basen, weil es im Allgemeinen hinreicht, die vegetabilische Substanz mit Wasser, das mittels Salzsäure angesäuert ist, zu behandeln. Nach einem angemessenen Aufkochen filtrirt man die Flüssigkeit, welche das durch den Ueberschuß von Säure aufgelöste Alkali enthält, und neutralisirt letztere mittels Ammoniak, Kalk oder Magnesia. Das freigewordene Alkali schlägt sich in Flocken nieder, welche man reinigt.

Aber wenn das Alkali selbst löslich ist, kann diese Methode nicht mehr in Anwendung gebracht werden und man muß zu verschiedenen Processen seine Zuflucht nehmen, welche

Die am genauesten bekannten unter diesen Basen sind wenig löslich in Wasser. Aber dieser Charakter kommt ihnen ohne Zweifel keineswegs im Allgemeinen zu, denn man sieht, daß bei den gewöhnlichen Extractionsmethoden die am wenigsten löslichen sich den Beobachtern zuerst darbieten mußten. Man kennt bereits solche, die sich leicht in Wasser auflösen, und alles veranlaßt uns zu glauben, daß man noch löslichere entdecken wird.

Der Alkohol löst sie in der Wärme sehr leicht auf und läßt durch Abkühlung einen Theil davon in Gestalt von mehr oder weniger bestimmbaren Krystallen zurück.

Da diese Basen löslich sind, so müssen sie den unlöslichen Metalloxyden vorausgehen, was ihre Tendenz, sich mit den Säuren zu verbinden, betrifft. Aber den Basen der ersten Abtheilung, dem Ammoniak und der Magnesia stehen sie nach. Diese letztern Stoffe werden also angewendet, um die Salze, welche die organischen Basen bilden, zu zersetzen und diese für sich darzustellen.

Alle ihre Salze sind durch die Volta'sche Säule zerlegt worden. Wie gewöhnlich, erscheint die Säure am positiven Pole und die Base am negativen.

Die Sulfate, Nitrate, Hydrochlorate, Acetate sind im Allgemeinen löslich in Wasser. Die Tartrate, Oxalate und Gallate sind häufig unlöslich, aber sie lösen sich fast immer auf, wenn ein Ueberschuß von Säure dies begünstigt.

Die Jodsäure bildet fast mit allen diesen Alkalien (besonders in Alkohol) lösliche basische Salze und unlösliche Neutralsalze. Serullas bezeichnet diese Säure als ein gutes Mittel, die leichtesten Spuren dieser Basen aus einer weingeistigen Auflösung niederzuschlagen, selbst wenn sie als Salze darin enthalten sind. Eine weingeistige Lösung von Jodsäure schlägt gleichfalls die im Wasser aufgelösten Salze nieder. Das Morphium verhält sich auf eine eigenthümliche Weise; es zersetzt die Jodsäure und macht das Jod frei.

Der Gerbstoff bildet mit diesen Basen Zusammensetzungen, die häufig unlöslich sind. Fast alle ihre Salze werden durch Galläpfeltinktur gefällt; aber der Niederschlag



löst sich in einem Ueberschusse von Säure, oder selbst im Alkohol wieder auf. Henri hat das reine Tannin als ein Prüfungsmittel für die Chinarinden vorgeschlagen.

Wenn man in eine Auflösung eines Hydrochlorats mit organischer Base eine verdünnte Lösung von Quecksilberdoppelchlorür gießt, so bildet sich nach Caillot ein weißer, käsiger Niederschlag, der durch Umrühren sehr reichlich entsteht. Dieser Niederschlag ist im Allgemeinen in Wasser und Alkohol leicht löslich. Er ist unkrystallisirbar, unveränderlich an der Luft. Sein Geschmack erinnert an den des Quecksilberdoppelchlorürs und an den des angewendeten Hydrochlorats. Er ist eine Zusammensetzung aus Quecksilberdoppelchlorür und dem Hydrochlorat der angewandten Base.

Die Hydriodate mit organischer Basis bilden ähnliche Verbindungen mit dem rothen Quecksilberjodür.

Man sieht hieraus, daß diese Salze sich wie das salzsaure oder hydriodsaure Ammoniak verhalten.

3321. Im Allgemeinen kommen die organischen Basen in den Vegetabilien nicht frei vor; sie finden sich darin mit mehr oder weniger starken Säuren, welche sie sättigen, verbunden. Sie lieben vorzugsweise gewisse Pflanzenfamilien und oft findet sich die nämliche Base in mehreren Arten desselben Geschlechtes. Man kann nicht sagen, daß sie irgend einem Organe eigenthümlich zukommen, wiewohl uns alles veranlaßt, zu glauben, daß sie nicht auf zufällige Weise in dem Pflanzengewebe abgelagert sind.

Nichts ist leichter, als die Extraction der unlöslichen Basen, weil es im Allgemeinen hinreicht, die vegetabilische Substanz mit Wasser, das mittels Salzsäure angesäuert ist, zu behandeln. Nach einem angemessenen Aufkochen filtrirt man die Flüssigkeit, welche das durch den Ueberschuß von Säure aufgelöste Alkali enthält, und neutralisirt letztere mittels Ammoniak, Kalk oder Magnesia. Das freigewordene Alkali schlägt sich in Flocken nieder, welche man reinigt.

Aber wenn das Alkali selbst löslich ist, kann diese Methode nicht mehr in Anwendung gebracht werden und man muß zu verschiedenen Processen seine Zuflucht nehmen, welche

für jeden einzelnen Fall besonders auseinandergesetzt werden sollen.

3322. Die Zusammensetzung dieser Basen ist in den neusten Zeiten ein Gegenstand der Versuche verschiedener Chemiker geworden. Nach den Kenntnissen, welche man über diese Sache besitzt, kommen ihnen folgende Formeln zu:

Cinchonin .	$C^{40} H^{22} Az^{2} O$
Chinin . .	$C^{40} H^{24} Az^{2} O^{2} + H^{4} O^{2}$
Aricin . .	$C^{40} H^{24} Az^{2} O^{3}$
Strychnin .	$C^{60} H^{32} Az^{2} O^{3}$
Brucin . .	$C^{64} H^{36} Az^{2} O^{6} + H^{12} O^{6}$
Morphin .	$C^{68} H^{36} Az^{2} O^{6} + H^{4} O^{2}$
Codein . .	$C^{62} H^{40} Az^{2} O^{5} + H^{4} O^{2}$
Narkotin .	$C^{80} H^{40} Az^{2} O^{12}$
Narcein .	$C^{64} H^{48} Az^{2} O^{16}$
Delphin .	$C^{54} H^{38} Az^{2} O^{2}$
Veratrine .	$C^{68} H^{43} Az^{2} O^{6}$

Es ist leicht einzusehen, daß diese Basen ein beträchtliches Atomgewicht und in Folge hievon eine schwache Sättigungscapacität haben.

Man kann die Bemerkung machen, daß die Sauerstoffmengen, welche sie enthalten, in keinem Verhältniß mit ihrer Sättigungscapacität stehen und daß sie nicht, um Neutralsalze zu bilden, Mengen von Säuren, die ihrem Sauerstoffe proportional sind, aufnehmen. Der Kohlenstoff, der Wasserstoff weichen in ihnen in quantitativer Hinsicht nicht weniger, als der Sauerstoff, von einander ab und zeigen kein beständiges Verhältniß unter sich.

Ein einziges von ihren Elementen, der Stickstoff, scheint constant und es ist bemerkenswerth, daß seine Menge genau dieselbe ist, welche ein Aequivalent Ammoniak enthalten würde. Man würde jedoch Unrecht haben, wenn man sich unbedingterweise auf diese Regel verlassen wollte. Man kann immer, indem man das Atom verdoppelt oder halbirt, es auf diese Menge von Stickstoff zurückführen, aber man setzt sich der Gefahr aus, sie um ihres Sättigungsverhältnisses willen als Analoga verschiedener Salze zu betrachten. Man muß also für jede einzelne Base das Atom aus der



Untersuchung der Salze, unabhängig von der Elementaranalyse, ermitteln.

Man würde hienach glauben können, daß diese Basen Ammoniak enthielten und diesem ihren alkalischen Charakter verdankten. Aber diese Meinung kann nicht gegründet seyn, denn das Ammoniak wäre nothwendigerweise mit einem andern Stoffe verbunden, und würde dennoch nichts von seiner eigenthümlichen Sättigungscapacität verloren haben — was unmöglich wäre. Ich habe vor zehn Jahren in meinen Vorlesungen die organischen Alkalien mit dem Harnstoff verglichen, und ich sehe keinen Grund, die Sache aus einem andern Gesichtspunkte zu betrachten. Wie jene, so bildet der Harnstoff bestimmte Salzverbindungen; er zeigt eine ähnliche Zusammensetzung und vielleicht auch eine ähnliche Sättigungscapacität. Ich würde also geneigt seyn, die organischen Alkalien als Amide zu betrachten, hervorgehend aus der Einwirkung des Ammoniaks auf, vor ihrer Bildung vorhandne, Säuren. Wir kennen gegenwärtig neutrale und saure Amide; nichts steht der Existenz basischer Amide entgegen. Wie es sich auch hiemit verhalte, so ist offenbar, daß man die eigentliche Beschaffenheit der vegetabilischen Alkalien nicht kennt und daß man sogar bis jetzt sich keine Mühe gegeben hat, dieselbe zu erforschen. Die Chemiker, welche sie untersucht haben, sind im Allgemeinen von den Gesichtspunkten der alten Schule der organischen Chemie ausgegangen, und haben die Sache nicht im Geiste der neuen Schule betrachtet.

3323. Die Theorie, welche man hinsichtlich der Ammoniaksalze und der Aetherarten vorschlägt, findet hier einen wichtigen Anstoß, denn man kann sie nicht auf diese Basen anwenden, da nichts berechtigt, diese als Oxyde eines zusammengesetzten Metalls zu betrachten.

In der That verbinden sie sich rein und einfach mit den Wasserstoffsäuren, ohne einen Verlust zu erleiden, nach Art des Ammoniaks. Man würde also annehmen müssen, wenn man kein salzsaures Salz zulassen will, daß der Wasserstoff der Wasserstoffsäure sich mit der Base vereinigt, um sie in ein Metall zu verwandeln, und daß dieses seinerseits sich mit

stallisirte Borsäure in ein Probirgefäß mit Ammoniakgas bringt, so findet eine Absorption von Gas statt und es erzeugt sich dasselbe Salz. Die Einwirkung der wasserfreien Borsäure auf das Ammoniak ist noch nicht erforscht worden. Es bildet sich ohne Zweifel ein Amid.

3313. Kohlensaure Ammoniaksalze. Anderthalbkohlensaures Ammoniak. Man erhält es in den Laboratorien, indem man in einer steinzeugenen oder metallenen Retorte 8 Theile Salmiak und 10 Theile Kreide gleichzeitig erhitzt. Das Gemenge muß vollkommen trocken seyn. Man erhitzt die bis zu drei Viertheilen angefüllte Retorte stufenweise, bis sie glühend wird. Das anderthalb kohlensaure Ammoniak entwickelt sich in Gestalt eines weißen Dampfes, welcher sich in der abgekühlten Vorlage verdichtet, wo man es sammelt, wenn die Operation zu Ende ist. Es erscheint in Gestalt eines weißen, dem Lichte durchgänglichen Salzes von dichtem körnig-krystallinischen Gefüge. Um es herauszunehmen zerbricht man die Vorlage. In der Retorte bleibt Chlorcalcium zurück.

Man bereitet dieses Salz im Großen für die Bedürfnisse des Handels. Man bedient sich verkitteter steinzeugener Retorten, um die Zersetzung vorzunehmen. Die Vorlage ist ein glasirtes Gefäß, das aus zwei Stücken besteht, um das Salz herausnehmen zu können, ohne das Gefäß zu zerbrechen. Mittels eines Loches, das mit einem Pflock verschlossen ist, leitet man den Gang der Hitze gehörig. Wenn man bei Wegnahme des Pflockes bemerkt, daß die Gase mit Gewalt herausdringen, vermindert man das Feuer. Im entgegengesetzten Falle vermehrt man es.

Um alles Carbonat zu erhalten, welches die Operation liefern kann, muß man das Feuer vorsichtig und langsam regieren, damit das Produkt Zeit genug hat, sich zu verdichten. Außerdem muß man sehr reine Stoffe anwenden, um die Nothwendigkeit einer Rectification zu umgehen. Robiquet hat dargethan, daß man einen großen Theil des Salzes verliert, wenn man es zum zweiten Male sublimirt, wie man es mit den Portionen thun muß, welche sich im untern

Theile der Vorlage verdichtet haben und mit Flüssigkeit geschwängert sind.

Dieses Salz zeigt einen eigenthümlichen Charakter, worüber Pelouze einige Versuche angestellt hat. Wenn man es destillirt, so werden die Kohlensäure und das Ammoniak frei und können neben einander in Gasgestalt bestehen. Erst nach sehr langer Zeit stellt sich die Verbindung wieder her. Dieser Umstand erklärt die Verluste, von denen eben gesprochen wurde, also die Nothwendigkeit, worin man sich befindet, die erste Destillation langsam vor sich gehn zu lassen.

Das anderthalbkohlensaure Ammoniak, welches sich unter den oben beschriebenen Umständen bildet, geht aus sehr verwickelten Reactionsverhältnissen hervor. Es bildet sich zu gleicher Zeit Chlorcalcium, Wasser, anderthalbkohlensaures Ammoniak und freies Ammoniak. Da das gebildete Salz selbst Wasser enthält, so theilt sich das erzeugte Wasser in zwei Theile, wovon der eine frei bleibt und dazu dient, den Ueberschuß von Ammoniak aufzulösen, der andere aber sich mit dem Sesquicarbonat verbindet.

Folgende Formel versinnlicht diese Reactionsverhältnisse:

$$3\,(Ch^2\,H^2,\ Az^2\,H^6) + 3\,(Ca\,O,\ C^2\,O^2) =$$
$$2\,(Az^2\,H^6,\ C^3\,O^5,\ H^2\,O) + Az^2\,H^6 + H^2\,O + 3\,Ca\,Ch^2.$$

Das frisch bereitete anderthalbkohlensaure Ammoniak enthält also

4 Vol. Ammoniak . .	214,5	28,9
3 Vol. Kohlensäure . .	414,8	55,9
2 Vol. Wasserdampf . .	112,5	15,2
	741,8	100,0

Läßt man es an der Luft liegen, so verliert dieses Salz ein Volumen Ammoniakgas, zieht ein Volumen Wasserdampf an und wird so zu gewöhnlichem Bicarbonat.

Man stößt also im Handel nothwendigerweise auf Carbonat in verschiedenem Zustande, je nachdem es neu oder alt ist.

Das anderthalbkohlensaure Ammoniak zeigt die Reactionserscheinungen des Ammoniaks: es färbt den Veilchensyrup bedeutend grün, besitzt einen scharfen und stechenden

dem negativen Element der Wasserstoffsäure vereinigt, um ein Chlorür oder eine analoge Zusammensetzung zu bilden; wie man dies z. B. in Bezug auf das salzsaure Ammoniak und den Chlorwasserstoffäther anzunehmen vorschlägt.

Nun würde aber, unter dieser Voraussetzung, die Base sich nicht mit den Sauerstoffsäuren verbinden können, ohne vorher das nöthige Wasser gebunden zu haben, um durch den Wasserstoff desselben in Metall und durch seinen Sauerstoff in Metalloxyd verwandelt zu werden. Aber die wasserfreien, organischen Basen, wie das Cinchonin und das Strychnin, bilden wasserfreie Sulfate und verhalten sich in dieser Beziehung genau wie Metalloxyde. Man ist also genöthigt, zuzugeben, daß sie sich unmittelbar mit diesen Säuren verbinden, und daß sie an und für sich die Rolle von Basen spielen, ohne daß es bei der gegenseitigen Einwirkung der Dazwischenkunft des Wassers irgend bedürfte.

Dennoch beweist die Gesammtheit der Thatsachen, daß diese Basen sich gegen die Sauerstoffsäuren wie Sauerstoffbasen und gegen die Wasserstoffsäuren wie Wasserstoffbasen verhalten.

Wir haben oben nur von wasserfreien Basen gesprochen. Die mit Hydratwasser verbundenen verlieren ihr Wasser, indem sie mit den Wasserstoffsäuren Salze bilden, behalten es aber bei ihrer Vereinigung mit den Sauerstoffsäuren.

Cinchonin. Chinin. Aricin.

Fourcroy, Ann. de Chim. VIII, 113. — Vauquelin, Ann. de Chim. LIX, 130. — Gomes, Edinb. med. Journ., Octob. 1811. — Pelletier u. Caventou, Ann. de chim. et de phys. XV, 291. u. 337. — Badollier, Ann. de chim. et de phys. XVII, 273. — Voreton, ebendaselbst XVII, 439. — Geiger, Mag. d. Pharm. VII, 44. — Callaud, Journ. de pharm. VIII, 163. — Pelletier u. Dumas, Schweigg. J., n. R. X, 83. — Baup, Trommsd. J. X, 130. — Henri, Journ. de pharm. XI, 334. — Henri u. Plisson, Journ. de pharm. III, 268. — Henri u. Delondre, Journ. de pharm. XX, 157. — Liebig, Pogg. Ann., XXI, 24. u. 93.



3324. Die ausgezeichnet fieberwidrigen Kräfte der
narinden haben seit langer Zeit die Chemiker aufgefor-
t, die Analyse dieser schätzbaren Rinde zu unternehmen.
er schmeichelte sich, die wirksamen Principien, deren Exi-
z man darin vermuthete, für sich darzustellen. Aber unge-
tet der Bemühungen von Fourcroy, von Vauquelin
von mehreren anderen ausgezeichneten Chemikern, welche
e Untersuchungen zum Gegenstande bedeutender Arbeiten
chten, wurde die Beschaffenheit dieser Principien nicht
r erkannt, als bis zu der Zeit, wo die Existenz der vege-
ilischen Alkalien selbst außer Zweifel gesetzt worden war.

Wirklich war der Doctor Gomès in Lissabon dahingelangt,
wirksamen Stoff der grauen Chinarinde für sich darzu-
len, doch ohne seine Beschaffenheit zu erkennen. Er er-
lt ihn, indem er das weingeistige Extract dieser Rinde in
tillirtes Wasser einrührte, die Auflösung abdampfte und
neue Extract mit einer Auflösung von Kali behandelte.
dem er die Mischung filtrirte, erhielt er auf dem Filtrum
wirksame Princip, welches er mit dem Namen Cincho-
n bezeichnete. Er reinigte es, indem er es in Alkohol auf-
te; die Abdampfung der Flüssigkeit lieferte das Cinchonin
Krystallen.

Pelletier und Caventou nahmen im Jahr 1820 die
beit von Gomès wieder auf und entdeckten an dem
offe, welchen er erhalten hatte, die Eigenschaften eines
getabilischen Alkali; sie veränderten den Namen Cinchonin
Cinchonine, um die für die zu dieser Zeit bekannten orga-
chen Basen (im Französischen) angenommene Endigung
izubehalten. Sie erkannten zu gleicher Zeit, daß die ver-
iedenen Chinasorten nicht alle dasselbe Princip enthalten.
e gelbe China lieferte ihnen das Chinin, das die Thera-
sich sogleich aneignete und woran sie ein so treffliches
ittel erlangte. Sie lehrten die Eigenschaften und die zahl-
chen Verbindungen dieser beiden organischen Basen genau
nnen. Die Entdeckung des Chinins macht Epoche in der
issenschaft, wegen der unbestreitbaren Wichtigkeit der Dienste,
lche es der Heilkunst täglich leistet.

Man findet im Handel drei Hauptsorten von Chinarinden, die sich durch ihre physikalischen Eigenschaften und durch die Beschaffenheit oder die quantitativen Verhältnisse der in ihnen vorkommenden wirksamen Principien sehr von einander unterscheiden.

Die graue Chinarinde, die für den medizinischen Gebrauch wenig Interesse hat, verdankt ihre Wirksamkeit der Gegenwart des Cinchonins, das sich in großer Menge darin findet. Auch wendet man sie immer an, wenn es sich darum handelt, dieses Alkali zu bereiten.

Die gelbe Chinarinde, in welcher Pelletier und Caventou das Chinin entdeckt haben, wird ausschließlich zur Bereitung dieser Base angewandt.

Die rothe Chinarinde, in welcher Cinchonin und Chinin in ungefähr gleichen Verhältnissen vorkommen, ist sehr geschätzt und steht höher im Preise als die vorigen, weshalb es nicht angeht, sie zur Extraction anzuwenden.

Endlich hat in den neusten Zeiten Pelletier eine neue Base kennen gelehrt, das Aricin, welches er aus einer für China verkauften Rinde gewonnen hat, die wahrscheinlich von einem Baume derselben Familie kommt.

Das Cinchonin, das Chinin und das Aricin sind einander sehr ähnlich. Ihre Zusammensetzung, ihre Eigenschaften und ihr Vorkommen fordern gleichmäßig dazu auf, sie in eine kleine Familie zu vereinigen, wie hier geschieht.

Cinchonin.

3325. Pelletier und Caventou wendeten folgende Methode an, um sich das reine Cinchonin zu verschaffen. Man behandelt in der Wärme 2 Kilogr. gröblich gepulverter, grauer Chinarinde mit 6 Kilogr. Alkohol. Man wiederholt diese Behandlung viermal, gießt die weingeistigen Tinkturen zusammen und destillirt sie, um allen Alkohol zu entfernen, nachdem man vorher zwei Litres Wasser hinzugefügt hat. Man filtrirt den trüben Rückstand, der auf dem Filtrum eine röthliche Substanz von harzigem Ansehen zurückläßt, welche man mit Wasser, das man durch Kali leicht

alkalinisch gemacht hat, auswäscht, bis die Flüssigkeiten farblos bleiben. Die auf dem Filtrum zurückgebliebene Materie ist, nach hinreichendem Auswaschen mit destillirtem Wasser, grünlichweiß, sehr schmelzbar, löslich in Alkohol und krystallisationsfähig. Es ist das Cinchonin, welches jedoch noch eine gewisse Menge schmieriger Materie enthält.

Um es zu reinigen, löst man es in sehr verdünnter Salzsäure auf; man erhält eine goldgelbe Flüssigkeit, die man unter Einwirkung einer gelinden Wärme mit Magnesia behandelt. Die schwache Säure löst das Cinchonin und wenig von der schmierigen Materie auf; die im Ueberschuß angewendete Magnesia zersetzt das Hydrochlorat des Cinchonins und bildet einen Niederschlag, welcher das Cinchonin, gemengt mit dem Ueberschuß von Magnesia, enthält. Das Gemenge nach seinem gänzlichen Erkalten auf ein Filtrum gebracht, wird mit Wasser ausgewaschen, welches anfangs gelb gefärbt wird; man hört auf, wenn das Wasser farblos bleibt. Der im Wasserbade ausgetrocknete Niederschlag wird zu dreien Malen mit siedendem Alkohol behandelt, welcher das Cinchonin auflöst. Die Auflösungen geben durch Abdampfung nadelförmige, schmutzigweiße Krystalle. Man löst sie wieder in Alkohol auf, bringt die Auflösung von neuem zum Krystallisiren und erhält alsdann eine krystallinische, sehr weiße und glänzende Materie.

Man kann auch sehr weiße Krystalle erhalten, indem man die ersten Produkte kalt mit Schwefeläther wäscht. Diese Krystalle sind sehr reines Cinchonin.

Da von dem Cinchonin keine Anwendung gemacht wird, so geschieht es selten, daß man in den Fall kommt, es für sich darzustellen. Man benutzt die Mutterlaugen, welche bei der Extraction des schwefelsauren Chinins erhalten werden und viel Cinchoninsulfat enthalten, um daraus diese letztere Base zu gewinnen. Wenn man graue Chinarinde zu behandeln hätte, um daraus das Cinchonin zu gewinnen, so würde es besser seyn, eine Methode anzuwenden, ähnlich jener, durch welche man das Chinin aus der gelben Chinarinde bereitet, als sich des ursprünglichen Verfahrens von Pelletier und Caventou zu bedienen.

3326. Das durch langsame Abdampfung aus seiner weingeistigen Lösung erhaltene Cinchonin erscheint in dünnen prismatischen Nadeln; bei rascher Abdampfung setzt es sich in weißen, dem Lichte durchgänglichen, krystallinischen Platten ab.

Es ist sehr wenig löslich in Wasser; es verlangt sein zweitausendfünfhundertfaches Gewicht siedenden Wassers, um sich aufzulösen; beim Erkalten wird die Flüssigkeit durchaus opalescirend, was beweist, daß das Cinchonin in der Kälte noch weniger löslich ist.

Das Cinchonin hat einen eigenthümlich bittern Geschmack; aber dieser Geschmack braucht lang, um sich zu entwickeln, und ist wenig intensiv, wegen der Schwerlöslichkeit der Substanz. Wird es durch Verbindung mit Säuren löslich gemacht, so wird sein Geschmack sehr bitter, zusammenziehend und nachhaltig, ganz ähnlich jenem eines concentrirten Chinadecoctes, außer daß er weniger adstringirend ist. Der Luft ausgesetzt, verändert sich das Cinchonin nicht. Die Wärme übt einen merkwürdigen Einfluß auf dasselbe aus. In einer etwas weiten Röhre gelind erhitzt, geräth gehörig trocknes Cinchonin nicht ins Schmelzen, sondern liefert ein krystallinisches Sublimat. Man hat geglaubt, während das Cinchonin selbst sich verflüchtigt; aber man hat dies ohne Beweis angenommen; es würde gut seyn, dieses Sublimat zu untersuchen.

Das Cinchonin ist sehr löslich in Alkohol, besonders unter Beihülfe der Wärme; eine weingeistige Lösung, bei der Siedhitze gesättigt, krystallisirt beim Erkalten; diese Lösungen sind sehr bitter.

Es löst sich in Aether auf; doch ist es darin viel weniger löslich als in Alkohol, besonders in der Kälte; es löst sich auch, wiewohl in sehr geringer Menge, in den fixen und besser in den flüchtigen Oelen, wenigstens im Terpentinöl. Letzteres, bei einem höheren Wärmegrade damit gesättigt, läßt es größtentheils, in krystallinischer Gestalt, bei dem Erkalten wieder fallen; aus seinen Auflösungen in den fixen Oelen scheidet es sich nicht aus.

Es vereinigt sich nicht mit den verbrennlichen Stoffen, noch mit denjenigen unter deren Sauerstoffverbindungen, welche nicht sauer sind. Wenn man das Cinchonin mit Jod unter dem Einflusse des Wassers behandelt, so verschwindet das Jod, die Base löst sich auf und die Flüssigkeit bleibt in der Wärme durchsichtig, aber beim Erkalten fällt ein weißes Pulver nieder.

Das Cinchonin enthält:

40 At. Kohlenstoff . .	1528,75	78,67
22 At. Wasserstoff . .	137,27	7,06
2 At. Stickstoff . .	177,03	9,11
1 At. Sauerstoff . .	100,00	5,16
	1942,05	100,00

3327. Basisch schwefelsaures Cinchonin. Das Cinchonin verbindet sich, wie Baup gezeigt hat, in zwei Verhältnissen mit der Schwefelsäure. Das basisch-schwefelsaure Salz krystallisirt in rhomboidalen Prismen von 83° und 97°. Diese gewöhnlich sehr kurzen Krystalle sind am Ende abgestumpft oder schief abgeschnitten. Dieses Salz ist in ungefähr 6 Theilen Alkohol von 0,85 Dichte und in 11 Theilen absolutem Alkohol bei 13° löslich. Es löst sich in ungefähr 54 Theilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Es besteht aus

2 At. Cinchonin . .	3884,10	84,3
1 At. Schwefelsäure .	501,16	10,8
4 At. Wasser . . .	225,00	4,9
	4610,26	100,0

In einem Trockenofen bis zu 120° erhitzt, verliert dieses Salz all sein Krystallwasser und verbleibt gänzlich trocken.

Neutrales schwefelsaures Cinchonin. Indem man dem basisch-schwefelsauren Cinchonin Schwefelsäure zufügt und die Auflösung abdampft, bis zur Bildung eines Häutchens, erhält man nach Verlauf von einiger Zeit das neutrale Salz in Krystallen.

Das neutrale schwefelsaure Cinchonin ist farblos, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unveränderlich; aber bei etwas erhöhter Temperatur oder wenn die Luft sehr trocken ist, wird es etwas dunkel. Es verwittert schnell.

Kapitel XIX.

Organische Alkalien und ihre Verbindungen.

3319. Unter dem Namen vegetabilische Alkalien, organische Alkalien, Alkaloide, versteht man eine Klasse von zusammengesetzten Stoffen, welche, im Allgemeinen, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Ihre Entdeckung, welche in die ersten Jahre des gegenwärtigen Jahrhunderts fällt, hat erst von 1816 an einige Wichtigkeit erlangt, zu welcher Zeit die Existenz des Morphiums, eines der bedeutendsten unter ihnen, durch Sertürner außer Zweifel gesetzt wurde. Seine erste, 1805 bekannt gemachte Arbeit blieb unbeachtet, bis eine zweite Abhandlung, welche er zehn Jahre später herausgab, die allgemeine Aufmerksamkeit auf diesen neuen Stoff lenkte. Kaum war dessen Existenz anerkannt, als Pelletier und Caventou in einer Reihe von Abhandlungen ähnliche Basen kennen lehrten, unter welchen sich das Chinin befindet, das die Therapie mit so viel Vortheil sich angeeignet hat.

Die organischen Basen zeigen sämmtlich eine kräftige Einwirkung auf den thierischen Organismus, die sie zu furchtbaren Giften oder heroischen Arzneimitteln macht. Sobald diese Eigenthümlichkeit einmal erkannt war, suchte man ähnliche Basen in allen durch ihre physiologische Wirkung bemerkenswerthen Vegetabilien, und fast immer gelang es, irgend ein neues Alkali daraus zu gewinnen. Es ist also anzunehmen, daß die Anzahl dieser Stoffe einst nicht weniger beträchtlich seyn wird, als jene der organischen Säuren.

Die organischen Basen reagiren auf die Pflanzenfarben nach Art der Alkalien, was eine Verwechselung derselben mit den basischen Kohlenwasserstoffen, von denen wir im Vorhergehenden gesprochen haben, nicht zuläßt. Sie färben

Lösung hinreichend concentrirt ist, so scheidet sich, sowohl in der Hitze als in der Kälte, ein Theil des salpetersauren Salzes in Kügelchen von ölichtem Ansehen aus. Wenn man diese Kügelchen mit Wasser übergießt, so verwandeln sie sich nach Verlauf von einigen Tagen in eine Gruppe sehr regelmäßiger Krystalle. Dieser Chararakter unterscheidet das Cinchonin und das Chinin, welches ihn ebenfalls besitzt, von den übrigen organischen Alkalien.

Chlorsaures Cinchonin. Es wird erhalten, indem man das Cinchonin in Chlorsäure auflöst. Es krystallisirt in schönen, ansehnlichen, vollkommen weißen Büscheln. Es schmilzt anfangs bei Einwirkung der Hitze; aber indem es noch mehr erwärmt wird, zersetzt es sich explodirend. Es ist weniger schmelzbar und zersetzt sich schneller, als das chlorsaure Chinin. Nach Serullas enthält dieses Salz $Ch^2 O^5 + 2$ Cinch.

Jodsaures Cinchonin. Wird aus gelöster Jodsäure und Cinchonin bereitet. Man erhält durch Abdampfung sehr feine prismatische Krystalle, die sich büschelförmig gruppiren, ähnlich dem Amianth. Serullas hat darin $I^2 O^5 + 2$ Cinch. gefunden.

Phosphorsaures Cinchonin. Das phosphorsaure Cinchonin ist sehr löslich, giebt nur Rudimente von Krystallen oder erscheint in Gestalt durchscheinender Platten.

Arseniksaures Cinchonin. Die Arseniksäure bildet mit dem Cinchonin ein neutrales, sehr lösliches, schwer krystallisirendes Salz.

Essigsaures Cinchonin. Die Essigsäure löst das Cinchonin auf; die Flüssigkeit ist immer sauer, welchen Ueberschuß von Cinchonin man auch angewendet haben möge. Dieses essigsaure Salz läßt, wenn es mit Hülfe der Wärme abgedampft wird, beim Erkalten kleine Körner oder durchsichtige Splitter fallen. Diese kleinen Krystalle sind, abgewaschen, nicht sehr sauer und wenig löslich. Wenn man es dagegen langsam bis zur Trockne abdampft, so giebt es eine gummichte Masse, welche das kalte Wasser in saures Acetat, das sich auflöst, und in basisches Acetat, das auf dem Grunde der

Die am genauesten bekannten unter diesen Basen sind wenig löslich in Wasser. Aber dieser Charakter kommt ihnen ohne Zweifel keineswegs im Allgemeinen zu, denn man sieht, daß bei den gewöhnlichen Extractionsmethoden die am wenigsten löslichen sich den Beobachtern zuerst darbieten mußten. Man kennt bereits solche, die sich leicht in Wasser auflösen, und alles veranlaßt uns zu glauben, daß man noch löslichere entdecken wird.

Der Alkohol löst sie in der Wärme sehr leicht auf und läßt durch Abkühlung einen Theil davon in Gestalt von mehr oder weniger bestimmbaren Krystallen zurück.

Da diese Basen löslich sind, so müssen sie den unlöslichen Metalloxyden vorausgehen, was ihre Tendenz, sich mit den Säuren zu verbinden, betrifft. Aber den Basen der ersten Abtheilung, dem Ammoniak und der Magnesia stehen sie nach. Diese letztern Stoffe werden also angewendet, um die Salze, welche die organischen Basen bilden, zu zersetzen und diese für sich darzustellen.

Alle ihre Salze sind durch die Volta'sche Säule zerlegt worden. Wie gewöhnlich, erscheint die Säure am positiven Pole und die Base am negativen.

Die Sulfate, Nitrate, Hydrochlorate, Acetate sind im Allgemeinen löslich in Wasser. Die Tartrate, Oxalate und Gallate sind häufig unlöslich, aber sie lösen sich fast immer auf, wenn ein Ueberschuß von Säure dies begünstigt.

Die Jodsäure bildet fast mit allen diesen Alkalien (besonders in Alkohol) lösliche basische Salze und unlösliche Neutralsalze. Serullas bezeichnet diese Säure als ein gutes Mittel, die leichtesten Spuren dieser Basen aus einer weingeistigen Auflösung niederzuschlagen, selbst wenn sie als Salze darin enthalten sind. Eine weingeistige Lösung von Jodsäure schlägt gleichfalls die im Wasser aufgelösten Salze nieder. Das Morphium verhält sich auf eine eigenthümliche Weise; es zersetzt die Jodsäure und macht das Jod frei.

Der Gerbstoff bildet mit diesen Basen Zusammensetzungen, die häufig unlöslich sind. Fast alle ihre Salze werden durch Galläpfeltinktur gefällt; aber der Niederschlag

: Bereitung des im Handel vorkommenden schwefelsauren inins zu bedienen. Man löst es in Wasser auf und fällt s Chinin durch eine verdünnte Auflösung eines Alkali. an gebraucht hiezu vorzugsweise das Ammoniak; das Chi: schlägt sich in weißen Flocken nieder, die sich gewöhnlich hrend ihres Abtrocknens ein wenig färben.

Das Chinin krystallisirt nur mit Schwierigkeit. Lange :t hindurch glaubte man, man könne es in dieser Gestalt ht erhalten. Pelletier hat zuerst gezeigt, daß, wenn n es in Alkohol bei 40 Grad auflöst und die Auflösung an em kalten und trocknen Orte stehen läßt, man, mittels iwilliger Verdunstung, seidenähnliche Büschel von nicht)er bestimmbarer Form erhält.

Man erhält es auch mittels des Alkohols krystallisirt, em man in diesem Vehikel in der Wärme den weißen ederschlag auflöst, welchen man durch Fällung des schwe'auren Chinins mit Ammoniak erhält. Man fügt der ßen Auflösung ein wenig Ammoniak bei, und beim Erten der Flüssigkeit erhält man das Chinin in sehr feit, glänzenden, seidenartigen Nadeln, gänzlich frei von ımoniak.

Endlich haben neuerdings Henri und Delondre folides Verfahren angegeben. Man nimmt ein krystallisirtes) sehr reines Chininsalz, löst es in einer großen Menge asser auf und fällt das Chinin mittels Ammoniak. Wenn Niederschlag ausgewaschen ist, löst man ihn in schwachem ohol auf und fügt Wasser zu der Auflösung, bis sie chicht wird. Man läßt sie an der freien Luft stehen und wenigen Tagen verwandeln sich die in Form eines flüssi ı Harzes niedergeschlagenen Theile in strahlige Krystalle. e Wände des Gefäßes bedecken sich noch mit ähnlichen ystallen, welche die Form langer, sechsseitiger Prismen)en, welche verwittern.

3329. Das krystallisirte Chinin ist ein Hydrat. Wenn n diese Krystalle der Einwirkung der Hitze unterwirft,)eichen sie sich anfangs; sodann verwandeln sie sich in ein ißes Pulver. Sie verändern ihren Zustand nicht bis über) bis 155° C. hinaus, bei welcher Temperatur sie schmel-

zen, indem sie Wasser verlieren. Das schnell abgekühlte Chinin wird nachgehends gelb, durchscheinend und zerreiblich, wie Kolophonium. Wenn es sehr rein ist und man es nach dem Schmelzen langsam in den festen Zustand übergehen läßt, so nimmt es ein gewässertes Ansehen und einen fasrigen Bruch an und wird dunkel. In allen Fällen ist es, einmal geschmolzen, wasserfrei. Durch Reibung wird es stark elektrisch und nimmt Harzelektricität an.

Das niedergeschlagene und das krystallisirte Chinin befinden sich also, eines wie das andere, im Hydratzustande. Das wasserfreie Chinin, in Berührung mit Wasser, schwillt nach Verlauf von einiger Zeit auf, spaltet sich und geht in den Zustand des Hydrats zurück.

Das Chinin besitzt einen sehr bittern Geschmack, welcher ganz an die Bitterkeit der Chinarinde selbst erinnert. Es ist viel bitterer als das Cinchonin. Es stellt die blaue Farbe des durch eine Säure gerötheten Lakmuspapieres wieder her und bildet mit den Säuren völlig bestimmte Salze, welche alle ein eigenthümliches, perlmutterartiges Ansehen haben. Es ist etwas löslich in Wasser, denn ein Theil Chinin löst sich in 200 Theilen siedenden Wassers auf. Der Alkohol löst es in großer Menge auf und läßt es gewöhnlich in Gestalt einer weichen, klebrigen Materie zurück, welche an der Luft hart wird und ein harzichtes Ansehen annimmt. Es löst sich in größerer Menge im Aether auf, als das Cinchonin.

Das wasserfreie Chinin ist von Pelletier und mir analysirt worden. Liebig hat seitdem diese Analyse berichtigt und gefunden, daß dieser Stoff folgende Zusammensetzung hat:

40 At. Kohlenstoff . .	1528,75	74,39
24 At. Wasserstoff . .	149,75	7,25
2 At. Stickstoff . . .	177,03	8,62
2 At. Sauerstoff . .	200,00	9,74
	2055,53	100,00

Bei der Bearbeitung der Chinarinden zur Gewinnung dieser Base erhält man gewöhnlich, welche Extractionsmethode man auch anwenden möge, ein Gemenge von Chinin und Cinchonin, entweder für sich oder im Salzzustande. Um

Untersuchung der Salze, unabhängig von der Elementarana-lyse, ermitteln.

Man würde hienach glauben können, daß diese Basen Ammoniak enthielten und diesem ihren alkalischen Charakter verdankten. Aber diese Meinung kann nicht gegründet seyn, denn das Ammoniak wäre nothwendigerweise mit einem andern Stoffe verbunden, und würde dennoch nichts von seiner eigenthümlichen Sättigungscapacität verloren haben — was unmöglich wäre. Ich habe vor zehn Jahren in meinen Vorlesungen die organischen Alkalien mit dem Harnstoff verglichen, und ich sehe keinen Grund, die Sache aus einem andern Gesichtspunkte zu betrachten. Wie jene, so bildet der Harnstoff bestimmte Salzverbindungen; er zeigt eine ähnliche Zusammensetzung und vielleicht auch eine ähnliche Sättigungscapacität. Ich würde also geneigt seyn, die organischen Alkalien als Amide zu betrachten, hervorgehend aus der Einwirkung des Ammoniaks auf, vor ihrer Bildung vorhandne, Säuren. Wir kennen gegenwärtig neutrale und saure Amide; nichts steht der Existenz basischer Amide entgegen. Wie es sich auch hiemit verhalte, so ist offenbar, daß man die eigentliche Beschaffenheit der vegetabilischen Alkalien nicht kennt und daß man sogar bis jetzt sich keine Mühe gegeben hat, dieselbe zu erforschen. Die Chemiker, welche sie untersucht haben, sind im Allgemeinen von den Gesichtspunkten der alten Schule der organischen Chemie ausgegangen, und haben die Sache nicht im Geiste der neuen Schule betrachtet.

3323. Die Theorie, welche man hinsichtlich der Ammoniaksalze und der Aetherarten vorschlägt, findet hier einen wichtigen Anstoß, denn man kann sie nicht auf diese Basen anwenden, da nichts berechtigt, diese als Oxyde eines zusammengesetzten Metalls zu betrachten.

In der That verbinden sie sich rein und einfach mit den Wasserstoffsäuren, ohne einen Verlust zu erleiden, nach Art des Ammoniaks. Man würde also annehmen müssen, wenn man kein salzsaures Salz zulassen will, daß der Wasserstoff der Wasserstoffsäure sich mit der Base vereinigt, um sie in ein Metall zu verwandeln, und daß dieses seinerseits sich mit

dem negativen Element der Wasserstoffsäure vereinigt, um ein Chlorür oder eine analoge Zusammensetzung zu bilden; wie man dies z. B. in Bezug auf das salzsaure Ammoniak und den Chlorwasserstoffäther anzunehmen vorschlägt.

Nun würde aber, unter dieser Voraussetzung, die Base sich nicht mit den Sauerstoffsäuren verbinden können, ohne vorher das nöthige Wasser gebunden zu haben, um durch den Wasserstoff desselben in Metall und durch seinen Sauerstoff in Metalloxyd verwandelt zu werden. Aber die wasserfreien, organischen Basen, wie das Cinchonin und das Strychnin, bilden wasserfreie Sulfate und verhalten sich in dieser Beziehung genau wie Metalloxyde. Man ist also genöthigt, zuzugeben, daß sie sich unmittelbar mit diesen Säuren verbinden, und daß sie an und für sich die Rolle von Basen spielen, ohne daß es bei der gegenseitigen Einwirkung der Dazwischenkunft des Wassers irgend bedürfte.

Dennoch beweist die Gesammtheit der Thatsachen, daß diese Basen sich gegen die Sauerstoffsäuren wie Sauerstoffbasen und gegen die Wasserstoffsäuren wie Wasserstoffbasen verhalten.

Wir haben oben nur von wasserfreien Basen gesprochen. Die mit Hydratwasser verbundenen verlieren ihr Wasser, indem sie mit den Wasserstoffsäuren Salze bilden, behalten es aber bei ihrer Vereinigung mit den Sauerstoffsäuren.

Cinchonin. Chinin. Aricin.

Fourcroy, Ann. de Chim. VIII, 113. — Vauquelin, Ann. de Chim. LIX, 130. — Gomes, Edinb. med. Journ., Octob. 1811. — Pelletier u. Caventou, Ann. de chim. et de phys. XV, 291. u. 337. — Badollier, Ann. de chim. et de phys. XVII, 273. — Voreton, ebendaselbst XVII, 439. — Geiger, Mag. d. Pharm. VII, 44. — Callaud, Journ. de pharm. VIII, 163. — Pelletier u. Dumas, Schweigg. J., n. R. X, 83. — Baup, Trommsd. J. X, 130. — Henri, Journ. de pharm. XI, 334. — Henri u. Plisson, Journ. de pharm. III, 268. — Henri u. Delondre, Journ. de pharm. XX, 157. — Liebig, Pogg. Ann., XXI, 24. u. 93.

der Absud alkalinisch geworden ist, verliert er seine röthliche Farbe und geht ins dunkelgraue über; es bildet sich sogleich ein flockiger Niederschlag von röthlichgrauer Farbe.

Wenn der Absatz gehörig zu Stande gekommen ist, bringt man ihn auf Leinwand und läßt ihn abtropfen; dann preßt man ihn unter allmählig vermehrtem Drucke aus.

Die ablaufenden Flüssigkeiten, sowohl von der Leinwand als von der Presse, werden in ein Gefäß gesammelt; sie geben nach längerer Zeit einen neuen Bodensatz.

Man erhält also, mittels der Presse, den kalkhaltigen Niederschlag in Form eines Kuchens, den man mit Alkohol behandeln muß, um das Chinin daraus abzuscheiden. Einige lassen diesen kalkhaltigen Niederschlag vor der Behandlung mit Alkohol vollkommen austrocknen; andere behandeln ihn unmittelbar damit; in diesem letztern Falle ist man genöthigt, stärkeren Alkohol anzuwenden. Da aber die Materie wenig Zusammenhang hat, so durchdringt sie der Alkohol leichter. Wenn man den Kuchen vollkommen abtrocknet, zerreibt man ihn nachher zu einem feinen Pulver; dann läßt man ihn in der Wärme mit Alkohol von 34° digeriren. Man wiederholt dieses Digeriren, welches in verschlossenen Gefäßen im Wasserbad geschieht, so oft, als der Alkohol sich noch merklich färbt und einen bittern Geschmack annimmt. Aber die letzten Flüssigkeiten werden bei Seite gestellt, um damit kalkhaltige, noch nicht erschöpfte Niederschläge zu behandeln.

Die mit Chinin geschwängerten, weingeistigen Flüssigkeiten werden nun der Destillation unterworfen und man destillirt ungefähr drei Viertheile des angewandten Alkohols über. Zu dem Rückstande fügt man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, bis er das blaue Papier röthet. Man dampft eine, durch Erfahrung zu bestimmende, angemessene Quantität der sauren Flüssigkeit ab, läßt sie erkalten und findet sie am andern Tage in eine Masse von Sulfat in nadelförmigen Krystallen verwandelt. Das Sulfat wird auf Leinwand gesammelt, wo man es abtropfen läßt, und unter allmählig verstärktem Drucke ausgepreßt.

Ueberschusse, die das Chinin fällte. Man wusch diese mit dem Ueberschusse von Magnesia gemengte Base mit reinem Wasser aus. Endlich löste man das Chinin in Alkohol auf und erhielt es nach der Verdampfung des Alkohols im Zustande sehr großer Reinheit. Hierauf behandelte man es mit schwacher Schwefelsäure, um es in Sulfat zu verwandeln.

Dieses langwierige und kostspielige Verfahren war als analytischer Proceß angegeben worden. Wie jedoch das Chinin als Arzneimittel angenommen wurde, war es nöthig, vortheilhaftere Wege aufzusuchen. Henri d. j. lehrte ein kurzes und öconomisches Verfahren kennen, welches hauptsächlich darin besteht, daß die Chinarinde mit angesäuertem siedendem Wasser, welches das Chinin herauszieht, behandelt und statt der Magnesia Kalk angewendet wird, um das so gebildete Chininsalz zu zersetzen. Dieses Verfahren ist, mit einigen dabei angebrachten Abänderungen, wirklich dasjenige, welches zur Bereitung des schwefelsauren Chinins im Großen angewendet wird. Folgendes ist ungefähr der Gang des Processes.

Man pulvert die gelbe Chinarinde und bringt sie mit 8 bis 10 Theilen Wasser, dem man 12 Procente concentrirte Schwefelsäure oder besser 25 Procente Salzsäure beimischt, zum Sieden. Man unterhält das Sieden wenigstens eine Stunde lang. Diesen Absud seiht man darauf durch Leinwand und unterwirft den Rückstand einem zweiten und selbst einem dritten Aufkochen, indem man dieselben Quantitäten Wasser und um die Hälfte weniger Säure anwendet. Dieses Abkochen setzt man so lange fort, bis der Satz keinen Geschmack mehr hat.

Wenn die Absüde kalt sind, fügt man Kalkmilch in kleinen Portionen hinzu, indem man das Ganze ohne Unterlaß sorgfältig umrührt, um die Wirkung dieser Base auf die saure Flüssigkeit zu begünstigen. Man untersucht von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit mit Hülfe von Reactionspapieren. Man muß einen Ueberschuß von Kalk beifügen, damit er mit der färbenden Materie einen unlöslichen Lack bilde. Ohne diese Vorsicht würde man die Behandlung erschweren und die Produkte würden von schlechter Qualität seyn. Sobald

der Absud alkalinisch geworden ist, verliert er seine röthliche Farbe und geht ins dunkelgraue über; es bildet sich sogleich ein flockiger Niederschlag von röthlichgrauer Farbe.

Wenn der Absatz gehörig zu Stande gekommen ist, bringt man ihn auf Leinwand und läßt ihn abtropfen; dann preßt man ihn unter allmählig vermehrtem Drucke aus.

Die ablaufenden Flüssigkeiten, sowohl von der Leinwand als von der Presse, werden in ein Gefäß gesammelt; sie geben nach längerer Zeit einen neuen Bodensatz.

Man erhält also, mittels der Presse, den kalkhaltigen Niederschlag in Form eines Kuchens, den man mit Alkohol behandeln muß, um das Chinin daraus abzuscheiden. Einige lassen diesen kalkhaltigen Niederschlag vor der Behandlung mit Alkohol vollkommen austrocknen; andere behandeln ihn unmittelbar damit; in diesem letztern Falle ist man genöthigt, stärkeren Alkohol anzuwenden. Da aber die Materie wenig Zusammenhang hat, so durchdringt sie der Alkohol leichter. Wenn man den Kuchen vollkommen abtrocknet, zerreibt man ihn nachher zu einem feinen Pulver; dann läßt man ihn in der Wärme mit Alkohol von 34° digeriren. Man wiederholt dieses Digeriren, welches in verschlossenen Gefäßen im Wasserbad geschieht, so oft, als der Alkohol sich noch merklich färbt und einen bittern Geschmack annimmt. Aber die letzten Flüssigkeiten werden bei Seite gestellt, um damit kalkhaltige, noch nicht erschöpfte Niederschläge zu behandeln.

Die mit Chinin geschwängerten, weingeistigen Flüssigkeiten werden nun der Destillation unterworfen und man destillirt ungefähr drei Viertheile des angewandten Alkohols über. Zu dem Rückstande fügt man mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, bis er das blaue Papier röthet. Man dampft eine, durch Erfahrung zu bestimmende, angemessene Quantität der sauren Flüssigkeit ab, läßt sie erkalten und findet sie am andern Tage in eine Masse von Sulfat in nadelförmigen Krystallen verwandelt. Das Sulfat wird auf Leinwand gesammelt, wo man es abtropfen läßt, und unter allmählig verstärktem Drucke ausgepreßt.

Man sammelt die Mutterlaugen, um sie nacheinander durch Abdampfen und Krystallisiren besonders zu behandeln. Es ist jedoch vorzuziehen, sie mit Wasser zu verdünnen, das Chinin daraus durch Kalk zu fällen und diesen Niederschlag mit Alkohol und Schwefelsäure wieder vorzunehmen, wie bei der ersten Operation.

Da das Sulfat, wie es roh aus der Presse hervorgeht, nicht sehr weiß ist, so löst man es in einer hinreichenden Menge siedenden Wassers auf und läßt es dann einige Augenblicke mit Thierkohle sieden, um es zu entfärben. Man filtrirt die Lösung in der Wärme und rasch, und sammelt die klare Flüssigkeit in Schüsseln, wo man ihr oft etwas Schwefelsäure zusetzt, um die Krystallisation zu erleichtern, welche gewöhnlich am andern Tage vor sich geht. Nach dieser Zeit läßt man das Sulfat abtropfen, sammelt es sodann auf Hürden und trocknet es.

Diese Abtrocknung erfordert viel Sorgfalt; denn sowie sie ein wenig zu lang fortgesetzt wird, verwittert das Salz und die Krystalle zerfallen zu Mehl.

Bei diesem Verfahren liefert gewöhnlich ein Pfund gute Chinarinde drei Drachmen fünfzig bis sechzig Gran schwefelsaures Chinin. Man kann noch einige Gran darüber gewinnen, aber man muß dann Alkohol von 40° bei der Behandlung gebrauchen, was den Vortheil wieder aufhebt.

Diese Fabrikation erfordert eine große Menge Alkohol, was sie der immer unangenehmen Beaufsichtigung von Seiten der Agenten des Fiscus anheim giebt. Außerdem ist der Preiß des bei den Operationen verloren gehenden Alkohols beträchtlich genug, so daß man Mittel gesucht hat, die Anwendung dieses Vehikels zu umgehen. Nichts ist, in dieser Hinsicht, vorzüglicher, als das Verfahren, auf welches Pelletier, als Erfinder, ein Patent genommen hat. Wenn man sich trockne Kuchen von Chinarinde und Kalk auf die gewöhnliche Weise verschafft hat, behandelt man sie mit Terpentinspiritus, welcher das Chinin auflöst. Diese Auflösung wird mit Wasser, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, umgerührt und läßt so das Chinin fallen, welches sich in Sulfat verwandelt. Nach ruhigem Stehen schwimmt das



Öl obenauf und kann aufs neue angewendet werden, während das Sulfat, wie gewöhnlich, abgedampft wird. Es scheint, daß man bei diesem Verfahren ein Zwanzigstel Chinin weniger erhält, als bei dem vorigen, was ein Hinderniß ist, sich dessen zu bedienen. Jedoch kann man hoffen, daß man bei einigen Abänderungen noch dahin gelangen wird, den ganzen Inhalt an Chinin auszuziehen. Jedenfalls würde, wenn man das Chinin in Amerika bereiten wollte, dieses Verfahren wegen seiner Einfachheit den Vorzug vor allen andern verdienen.

5331. Ich muß noch zwei andere Verfahrungsweisen erwähnen, welche wesentlich von den bisher beschriebenen abweichen.

Badollier läßt einen Theil gelbe Chinarinde in acht Theilen Wasser sieden, welches mittels Aetzkalis alkalinisch gemacht worden. Die siedende Flüssigkeit muß einen stark laugenhaften Geschmack haben. Nach einem viertelstündigen Aufkochen entfernt man das Feuer und läßt sie erkalten. Man seiht das Gemisch unter Auspressen durch dichte Leinwand. Den Satz wäscht man mehrere Male aus und bringt ihn unter die Presse. Wenn die China ausgelaugt ist, so erwärmt man sie gelind mit Wasser und fügt nach und nach Salzsäure hinzu, bis die Flüssigkeit sauer ist. Sobald sie auf dem Punkt ist, zu sieden, filtrirt man sie und fügt schwefelsaure Magnesia, sodann Aetzkali hinzu. Man sammelt den Niederschlag, trocknet ihn und behandelt ihn mit Alkohol und Schwefelsäure.

Stoltze läßt einen Theil gepulverte Chinarinde mit dem sechsfachen Gewichte Wasser sieden, wozu man Kalk fügt. Man drückt aus und läßt die ausgepreßte Masse mit einer Quantität Salzsäure digeriren, deren Gewicht dem sechzehnten Theile des Gewichtes der Rinde gleich ist. Man filtrirt die Auflösung, concentrirt sie und fällt sie durch Aetzkali. Man erhält auf diese Weise ein Gemeng von Kalk und von Chinin, welches man mittels Alkohol trennt, oder auch unmittelbar durch verdünnte Schwefelsäure.

Diese Verfahrungsarten haben zum Zwecke, die vegetabilischen Alkalien in der Rinde selbst zurückzubehalten, wäh-

rend man mittels des alkalinischen Wassers die Säuren, die färbenden und extractiven Materien, das Gummi u. s. w. auflöst. Sie werden jetzt wenig oder gar nicht angewendet, denn sie sind weit entfernt, den Werth des Processes zu haben, welchen ich vorstehend beschrieben habe.

Man kann übrigens durch diese verschiednen Processe nach Willkühr das neutrale oder das basische Sulfat erhalten, je nach der angewendeten Quantität Säure. Bei der Bereitung im Großen erhält man oft Gemenge von beiden. Gewöhnlich aber bereitet man das basische Sulfat, welches zuerst bekannt geworden ist und für den medicinischen Gebrauch verschiedene Vorzüge darbietet. Folgendes sind übrigens die Eigenschaften dieser beiden Stoffe.

3332. Basisch schwefelsaures Chinin. Dieses Salz verwittert schnell an der Luft. Es löst sich in 740 Th. Wasser bei 13° und in ungefähr 30 Theilen bei 100° auf. Bei gewöhnlicher Temperatur bedarf es zu seiner Auflösung achtzig Theile Alkohol von 0,85 Dichte. Siedender Alkohol löst weit mehr davon auf. Nach angemessenem Abdampfen krystallisirt dieses Salz in schmalen, langen, leicht biegsamen, perlmutterartig glänzenden Splittern oder Nadeln. Wird es erhitzt, so schmilzt es leicht und ist alsdann geschmolzenem Wachse ähnlich. Bei erhöhter Temperatur nimmt es eine schöne rothe Farbe an und verbrennt endlich, ohne einen Rückstand zu lassen. Das krystallisirte basische Sulfat enthält

2 At. Chinin	4111,06	74,6
1 At. Schwefelsäure	501,16	9,1
16 At. Wasser	900,00	16,3
Krystallisirtes basisches Sulfat	5512,22	100,0

Von diesen sechzehn Atomen Wasser gehen zwölf verloren, wenn man das Salz verwittern läßt; es enthält alsdann noch vier Atome Wasser und ist zusammengesetzt aus

2 At. Chinin	4111,06	84,9
1 At. Schwefelsäure	501,16	10,3
4 At. Wasser	225,00	4,8
Verwittertes basisches Sulfat	4837,22	100,0

Nach Baup verliert dieses letztere, im Trockenofen ausgetrocknet, den Rest seines Wassers und ist alsdann zusammengesetzt aus

2 At. Chinin	4111,06	89,1
1 At. Schwefelsäure	501,16	10,9
Wasserfreies basisches Sulfat	4612,22	1000,0

Liebig hingegen findet das bei 120° getrocknete basische
ulfat von der nämlichen Zusammensetzung, wie das verwit-
rte Sulfat, und scheint zu glauben, daß das wasserfreie
asische Sulfat nicht erhalten werden könne. Es ist dies ein
unkt, welcher demnach neuer Untersuchung bedarf.

Dieses basische Sulfat besitzt eine sehr merkwürdige
igenschaft, welche Callaud d'Annecy zuerst beobachtet
at; es wird leuchtend, wenn man es einer Temperatur von
)0 Graden aussetzt. Reibung vermehrt diese Phosphores-
enz bedeutend, und der geriebene Stoff zeigt sich mit Glas-
ectricität, dem Electroscop sehr bemerklich, geladen.

Neutrales schwefelsaures Chinin. Dieses Salz
nterscheidet sich und trennt sich leicht von dem vorigen durch
ine größere Löslichkeit im Wasser. Es entsteht immer,
enn die Krystallisation unter dem Einflusse eines Ueber-
husses von Schwefelsäure vor sich geht. Es röthet das
akmuspapier, aber sein Geschmack ist nicht sauer.

Dieses Salz ist in 11 Theilen Wasser bei 13° C. und
hon in 8 Theilen bei 22° C. löslich. Bei 100 Grad schmilzt
s in seinem Krystallwasser. In schwachem Alkohol, wie in
bsolutem, ist es in der Wärme viel löslicher, als in der
Kälte. Die Krystalle, welche sich in dieser letztern Flüssigkeit
ilden, zerfallen zu Pulver, wenn man sie der Luft aussetzt.

Es krystallisirt in rectangulären Prismen, die bald zu-
ammengedrückt sind, bald quadratische Basis haben. Sie
nd am Ende abgestumpft oder mit zwei, drei oder vier Flä-
hen zugeschärft. Gewöhnlich krystallisirt dieses Salz in klei-
en, nadelförmigen Prismen, und um etwas große Krystalle
u erhalten, muß man es im Trockenofen abdampfen. An
er Luft verwittert es. Es enthält:

1 At. Chinin	2055,53	59,4
1 At. Schwefelsäure .	501,16	14,3
16 At. Wasser ...	900,00	26,3
	3456,69	100,0

Der hohe Preis des schwefelsauren Chinins und sein starker Verbrauch haben oft Verfälschungen veranlaßt.

Man hat es mit Zucker, mit nadelförmig krystallisirtem schwefelsauren Kalke, mit Borsäure, mit Margarinsäure u. s. w. gemengt. Das Vorhandenseyn einer mineralischen Materie, wie der Gyps oder die Borsäure, erkennt man leicht, indem man einen Theil des verdächtigen Salzes einäschert. Die mineralische Materie bleibt unversehrt zurück.

Die Gegenwart des Zuckers und jene der Margarinsäure erkennt man ebenfalls bei der Einäscherung des Salzes, wegen des characteristischen Geruches, welchen diese beiden Stoffe beim Verbrennen von sich geben. Die Margarinsäure kann man mittels schwacher Salzsäure trennen, welche sie nicht auflöst. Der Zucker, der viel löslicher ist, als die Sulfate, kann ebenfalls an dieser Eigenschaft erkannt werden; oder noch besser, indem man das Salz in Wasser auflöst, es durch einen Ueberschuß von Baryt zersetzt, die Flüssigkeit filtrirt, den freien Baryt durch einen Strom Kohlensäuregas entfernt und die Flüssigkeit abdampft, welche dann nichts, als Zucker, enthält *).

3333. Salzsaures Chinin. Dieses Salz ist löslicher, als das schwefelsaure Chinin und weniger löslich, als das salzsaure Cinchonin. Auch unterscheidet es sich von dem letzteren durch sein perlmutterartiges Ansehen.

Nach Pelletier und Caventou würde es nicht ganz 7 Procent Salzsäure enthalten, während Liebig gefunden hat, daß das einem Strome von trocknem Salzsäuregas ausgesetzte Chinin eine solche Menge davon absorbirt, daß die Verbindung ungefähr 18 Procent davon enthält. Es ist also anzunehmen, daß es zwei Chininhydrochlorate gibt.

*) Vorzüglich hat man jezt die Verfälschung des schwefelsauren Chinins mit Salicin zu befürchten. Dieselbe erkennt man aber leicht durch die intensiv rothe Färbung, die beym Daraufgießen von etwas concentrirter Schwefelsäure entsteht, während reines schwefelsaures Chinin davon in der Kälte nur schwach gelblich gefärbt wird.

D. Übers.

sen Bereitung des im Handel vorkommenden schwefelsauren Chinins zu bedienen. Man löst es in Wasser auf und fällt das Chinin durch eine verdünnte Auflösung eines Alkali. Man gebraucht hiezu vorzugsweise das Ammoniak; das Chinin schlägt sich in weißen Flocken nieder, die sich gewöhnlich während ihres Abtrocknens ein wenig färben.

Das Chinin krystallisirt nur mit Schwierigkeit. Lange Zeit hindurch glaubte man, man könne es in dieser Gestalt nicht erhalten. Pelletier hat zuerst gezeigt, daß, wenn man es in Alkohol bei 40 Grad auflöst und die Auflösung an einem kalten und trocknen Orte stehen läßt, man, mittels freiwilliger Verdunstung, seidenähnliche Büschel von nicht näher bestimmbarer Form erhält.

Man erhält es auch mittels des Alkohols krystallisirt, indem man in diesem Vehikel in der Wärme den weißen Niederschlag auflöst, welchen man durch Fällung des schwefelsauren Chinins mit Ammoniak erhält. Man fügt der heißen Auflösung ein wenig Ammoniak bei, und beim Erkalten der Flüssigkeit erhält man das Chinin in sehr feinen, glänzenden, seidenartigen Nadeln, gänzlich frei von Ammoniak.

Endlich haben neuerdings Henri und Delondre folgendes Verfahren angegeben. Man nimmt ein krystallisirtes und sehr reines Chininsalz, löst es in einer großen Menge Wasser auf und fällt das Chinin mittels Ammoniak. Wenn der Niederschlag ausgewaschen ist, löst man ihn in schwachem Alkohol auf und fügt Wasser zu der Auflösung, bis sie milchicht wird. Man läßt sie an der freien Luft stehen und in wenigen Tagen verwandeln sich die in Form eines flüssigen Harzes niedergeschlagenen Theile in strahlige Krystalle. Die Wände des Gefäßes bedecken sich noch mit ähnlichen Krystallen, welche die Form langer, sechsseitiger Prismen haben, welche verwittern.

5329. Das krystallisirte Chinin ist ein Hydrat. Wenn man diese Krystalle der Einwirkung der Hitze unterwirft, erweichen sie sich anfangs; sodann verwandeln sie sich in ein weißes Pulver. Sie verändern ihren Zustand nicht bis über 150 bis 155° C. hinaus, bei welcher Temperatur sie schmel-

blätterigen Nadeln sternförmig und bilden Warzen, die ein eigenthümliches Ansehen gewähren. Dieses Salz ist in der Kälte wenig löslich; wenn es gefärbt ist, kann man es bleichen, indem man es mit kaltem Wasser auswäscht; es senkt sich nach dem untern Theile des Gefäßes und schlägt sich in breiten, seidenähnlichen Fäden, mit atlasartigem Lichtreflex, nieder. Es ist viel löslicher in siedendem Wasser. Seine in der Wärme gesättigte Auflösung wird beim Erkalten zu einer festen Masse.

Sauerkleesaures Chinin. Die Sauerkleesäure bildet mit dem Chinin ein neutrales Salz, das in der Kälte sehr wenig löslich ist. Dieses Salz löst sich jedoch in ziemlich großer Menge in siedendem Wasser und seine gesättigte Lösung wird beim Erkalten zu einer glänzenden, aus Nadeln gebildeten Masse. Es ist in einem Überschusse von Sauerkleesäure löslich, und bildet dann ein saures Salz, das ebenfalls in Nadeln krystallisirt.

Das neutrale sauerkleesaure Chinin ist sehr löslich in Alkohol, und da es sich darin in der Wärme in größerer Menge auflöst, als in der Kälte, so kann man es in sehr weißen Nadeln krystallisirt erhalten. Indem man Sauerkleesäure in eine Auflösung eines Chininsalzes bringt, entsteht ein weißer, aus sauerkleesaurem Chinin bestehender Niederschlag. Mit mehr Leichtigkeit bereitet man dieses Salz durch doppelte Zersetzung, mit etwas concentrirten Flüssigkeiten.

Weinsteinsaures Chinin. Das weinsteinsaure Chinin unterscheidet sich wenig vom Oxalat derselben Base; jedoch scheint es etwas löslicher seyn.

Gallussaures Chinin. Die Gallussäure bildet in allen Auflösungen von Chininsalzen Niederschläge, vorausgesetzt jedoch, daß die Auflösungen nicht zu sehr verdünnt seyen. Die alkalinischen Gallate sind noch empfindlicher für die Gegenwart des Chinins. Die Gallussäure verbindet sich direkte mit dem Chinin und bildet ein neutrales, in der Kälte sehr wenig lösliches Salz. Dieses Salz löst sich in der Wärme auf; beim Erkalten werden die Flüssigkeiten milchicht und es bildet sich ein jederzeit undurchsichtiger Niederschlag. Das

gallussaure Chinin ist löslich in Alkohol und in einem Überschusse von Säure.

Gerbsaures Chinin. Die Galläpfel-Aufgüsse und Tincturen fällen das Chinin aus seinen Auflösungen. Es scheint, daß sie dies durch das Tannin (d. i. die Gerbsäure) bewirken, das sie enthalten; denn das reine Tannin selbst fällt die Chininsalze farblos. Der in Wasser wenig lösliche Niederschlag löst sich in Essigsäure auf.

Aricin.

Syn. Cusconin.

Pelletier u. Coriol, Journ. de Pharm. XV, 575. — Leverköhn, Buchner's Repertorium, XXXII, 478; XXXIII, 353 und XXXVI, 274. — Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 184.

3334. Das Aricin ist 1829 von Pelletier und Coriol *) in einer Rinde entdeckt worden, die von Arica kam und betrüglicherweise, in Peru selbst, der nach Europa geschickten Chinarinde beigemengt wird. Die botanische Herkunft dieser Rinde, welche äußerlich der gelben Chinarinde sich sehr ähnlich zeigt, ist noch nicht völlig bekannt.

Wenn man diese Rinde den Operationen unterwirft, welche zur Gewinnung des Chinins und des Cinchonins aus den Chinarinden angewendet werden, so erhält man eine weiße krystallisirbare Materie, die durch ihre physikalischen Eigenschaften dem Cinchonin ähnlich ist, aber durch ihr ganzes chemisches Verhalten sich bedeutend davon unterscheidet.

Das Aricin ist ganz unlöslich in Wasser; auch scheint es anfangs ohne Geschmack zu seyn; nach Verlauf von einiger Zeit läßt es jedoch im Munde ein brennendes und herbes Gefühl zurück. In einer Säure aufgelöst entwickelt es seinen Geschmack und wird sehr bitter. Wenn man es erhitzt, so schmilzt es, wie das Chinin, bei einer geringern Temperatur, als jene, die seine Zersetzung bedingt, und verflüchtigt sich nicht, wie das Cinchonin.

*) Und beinahe zu gleicher Zeit in Teutschland von Leverköhn, der es Cusconin nannte. D. Übers.

blätterigen Nadeln sternförmig und bilden Warzen, die ein eigenthümliches Ansehen gewähren. Dieses Salz ist in der Kälte wenig löslich; wenn es gefärbt ist, kann man es bleichen, indem man es mit kaltem Wasser auswäscht; es senkt sich nach dem untern Theile des Gefäßes und schlägt sich in breiten, seidenähnlichen Fäden, mit atlasartigem Lichtreflex, nieder. Es ist viel löslicher in siedendem Wasser. Seine in der Wärme gesättigte Auflösung wird beim Erkalten zu einer festen Masse.

Sauerkleesaures Chinin. Die Sauerkleesäure bildet mit dem Chinin ein neutrales Salz, das in der Kälte sehr wenig löslich ist. Dieses Salz löst sich jedoch in ziemlich großer Menge in siedendem Wasser und seine gesättigte Lösung wird beim Erkalten zu einer glänzenden, aus Nadeln gebildeten Masse. Es ist in einem Überschusse von Sauerkleesäure löslich, und bildet dann ein saures Salz, das ebenfalls in Nadeln krystallisirt.

Das neutrale sauerkleesaure Chinin ist sehr löslich in Alkohol, und da es sich darin in der Wärme in größerer Menge auflöst, als in der Kälte, so kann man es in sehr weißen Nadeln krystallisirt erhalten. Indem man Sauerkleesäure in eine Auflösung eines Chininsalzes bringt, entsteht ein weißer, aus sauerkleesaurem Chinin bestehender Niederschlag. Mit mehr Leichtigkeit bereitet man dieses Salz durch doppelte Zersetzung, mit etwas concentrirten Flüssigkeiten.

Weinsteinsaures Chinin. Das weinsteinsaure Chinin unterscheidet sich wenig vom Oxalat derselben Base; jedoch scheint es etwas löslicher seyn.

Gallussaures Chinin. Die Gallussäure bildet in allen Auflösungen von Chininsalzen Niederschläge, vorausgesetzt jedoch, daß die Auflösungen nicht zu sehr verdünnt seyen. Die alkalinischen Gallate sind noch empfindlicher für die Gegenwart des Chinins. Die Gallussäure verbindet sich direkte mit dem Chinin und bildet ein neutrales, in der Kälte sehr wenig lösliches Salz. Dieses Salz löst sich in der Wärme auf; beim Erkalten werden die Flüssigkeiten milchicht und es bildet sich ein jederzeit undurchsichtiger Niederschlag. Das



gallussaure Chinin ist löslich in Alkohol und in einem Überschusse von Säure.

Gerbsaures Chinin. Die Galläpfel-Aufgüsse und Tincturen fällen das Chinin aus seinen Auflösungen. Es scheint, daß sie dies durch das Tannin (d. i. die Gerbsäure) bewirken, das sie enthalten; denn das reine Tannin selbst fällt die Chininsalze farblos. Der in Wasser wenig lösliche Niederschlag löst sich in Essigsäure auf.

Aricin.

Syn. Cusconin.

Pelletier u. Coriol, Journ. de Pharm. XV, 575. — Leverköhn, Buchner's Repertorium, XXXII, 478; XXXIII, 353 und XXXVI, 274. — Pelletier, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 184.

3334. Das Aricin ist 1829 von Pelletier und Coriol *) in einer Rinde entdeckt worden, die von Arica kam und betrüglicherweise, in Peru selbst, der nach Europa geschickten Chinarinde beigemengt wird. Die botanische Herkunft dieser Rinde, welche äußerlich der gelben Chinarinde sich sehr ähnlich zeigt, ist noch nicht völlig bekannt.

Wenn man diese Rinde den Operationen unterwirft, welche zur Gewinnung des Chinins und des Cinchonins aus den Chinarinden angewendet werden, so erhält man eine weiße krystallisirbare Materie, die durch ihre physikalischen Eigenschaften dem Cinchonin ähnlich ist, aber durch ihr ganzes chemisches Verhalten sich bedeutend davon unterscheidet. Das Aricin ist ganz unlöslich in Wasser; auch scheint es anfangs ohne Geschmack zu seyn; nach Verlauf von einiger Zeit läßt es jedoch im Munde ein brennendes und herbes Gefühl zurück. In einer Säure aufgelöst entwickelt es seinen Geschmack und wird sehr bitter. Wenn man es erhitzt, so schmilzt es, wie das Chinin, bei einer geringern Temperatur, als jene, die seine Zersetzung bedingt, und verflüchtigt sich nicht, wie das Cinchonin.

*) Und beinahe zu gleicher Zeit in Teutschland von Leverköhn, der es Cusconin nannte. D. Übers.

Das Aricin besitzt die gewöhnlichen Eigenschaften der vegetabilischen Alkalien; es verbindet sich mit den Säuren und sättigt sie.

Seine Verbindung mit der Schwefelsäure ist nicht krystallisirbar im Wasser. Wenn man dieses Sulfat in heißem Wasser auflöst, so wird die Solution, wenn sie neutral ist, beim Erkalten zu einer weißen, zitternden Gallerte, wie es mit einer Auflösung von Hausenblase in Mandelmilch der Fall seyn würde. Die gallertähnliche Masse verwandelt sich, an trockner Luft stehen gelassen, in eine hornähnliche Materie, die mit Hülfe des siedenden Wassers wieder den gallertähnlichen Zustand annehmen kann.

Dieses Sulfat, in siedendem Alkohol aufgelöst, krystallisirt dagegen in seidenähnlichen Nadeln, die dem Ansehn nach sehr dem schwefelsauren Chinin gleichen.

Wenn man der gelatinösen Auflösung des Sulfates einige Tropfen Schwefelsäure beifügt, bildet sich ein anderes Sulfat, welches in abgeplatteten Nadeln krystallisirt.

Die Wirkung der Salpetersäure auf das Aricin ist charakteristisch; in der That, wenn man sich zu dessen Auflösung der concentrirten Salpetersäure bedient, so nimmt es augenblicklich eine sehr intensiv grüne Farbe an; wenn die Säure etwas schwächer ist, so ist die grüne Farbe heller, und wenn die Säure sehr verdünnt ist, so löst sie die Materie auf, aber ohne Färbung.

Wenn die Salpetersäure das Aricin grün färbt, so wirkt sie verändernd auf die chemische Constitution desselben ein; wenn die Säure hinreichend verdünnt ist, um eine farblose Auflösung hervorzubringen, so erhält man eine einfache Verbindung der Säure mit dem Alkali, ein Aricinnitrat.

Das Aricin hat, nach Pelletier, folgende Zusammensetzung:

40 At. Kohlenstoff	.	1530,4	70,9
24 At. Wasserstoff	.	150,0	6,9
2 At. Stickstoff	. .	177,0	8,3
3 At. Sauerstoff	. .	300,0	13,9
		2157,4	100,0



3335. Wenn man diese Zusammensetzung mit jener des Cinchonins und der des Chinins zusammenhält, so wird man überrascht von einem sehr merkwürdigen Verhältnisse, das unter diesen drei Stoffen statt findet, und man sieht, daß man sie ausdrücken kann als gebildet aus einem gemeinschaftlichen Radikal, verbunden mit 1, 2, 3 Atomen Sauerstoff. Man würde in der That, mit einer kleinen Abänderung des Wasserstoffgehaltes des Cinchonins, haben:

$(C^{40} H^{24} Az^{2}) + O = $ Cinchonin,
$(C^{40} H^{24} Az^{2}) + O^{2} = $ Chinin,
$(C^{40} H^{24} Az^{2}) + O^{3} = $ Aricin.

Strychnin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. X, 142; verglichen mit VIII, 305. — Henry, Journ. de Pharm. VIII, 401. — Coriol, ebendas. XI, 492. — Robiquet, a. a. O. 580. — Pelletier u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 176. — Henry d. j., Journ. de Pharm. XVI, 752. — Liebig, Pogg. Annal. XXI, 21 u. 487. — Wittstock, Pharmacopoea Borussica edit. IV.

3336. Das Strychnin ist 1818 von Pelletier u. Caventou entdeckt worden. Es kommt in mehreren Species des Genus Strychnos vor, und namentlich in der Brechnuß (Strychnos nux vomica), in der St. Ignatiusbohne (Strychnos Ignatia) und im Schlangenholz (Strychnos colubrina). Später fanden sie es auch in einem giftigen Präparat, welches die Wilden zur Vergiftung ihrer Pfeile anwenden und mit dem Namen Upas-Tieuté bezeichnen. In diesen verschiedenen Materien trifft man es mit Brucin, einer andern organischen Base, wovon es schwer zu trennen ist, gemengt an.

Man hat mehrere Verfahrungsarten zur Gewinnung des Strychnins vorgeschlagen.

a. Die erste, welche man Pelletier und Caventou verdankt, wurde bei der Behandlung der St. Ignatiusbohne angewendet. Sie besteht darin, daß man diese Substanz raspelt, sie mit Schwefeläther erschöpft, sodann dieselbe sehr oft mit siedendem Alkohol behandelt. Nach Abdampfung des Alkohols bleibt eine gelblichbraune, sehr bittere, in Wasser

und in Alkohol lösliche Materie zurück. Diese behandelt man mit einer Auflösung von Aetzkali: es entsteht ein Niederschlag, welcher, mit kaltem Wasser ausgewaschen, eine weiße, krystallisirte Materie von ungemeiner Bitterkeit liefert; diese ist das Strychnin.

b. Um das Strychnin aus der Brechnuß zu erhalten, bereitet man ein Alkoholertract, welches man in Wasser auflöst. Man setzt basisch-essigsaures Blei zu der Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das Strychnin bleibt, mit Essigsäure verbunden, aufgelöst zurück. Außerdem enthält die Flüssigkeit eine färbende Materie und gewöhnlich einen Ueberschuß von basisch-essigsaurem Blei. Man trennt das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und läßt die Flüssigkeit mit Magnesia aufsieden, welche das Strychnin fällt. Dieses wäscht man mit kaltem Wasser und löst es wieder in Alkohol, welcher es von dem Ueberschusse von Magnesia trennt. Durch Abdampfung des Alkohols erhält man es im Zustande vollkommener Reinheit. Auf dieselbe Weise gewinnt man auch das Strychnin aus dem Schlangenholze.

c. Henry behandelt die gepulverte Brechnuß zu wiederholten Malen mit Wasser. Diese Absüde verdampft er bis zur Consistenz eines dicken Syrups, dann fügt er portionenweise gepulverten Kalk hinzu, indem er Sorge trägt, daß ein leichter Ueberschuß davon vorhanden sey. Der Kalk bildet mit der Igasursäure, die in der Brechnuß mit dem Strychnin verbunden zu seyn scheint, ein unlösliches Salz, und fällt zugleich das Strychnin und einige andere Substanzen. Man läßt alles miteinander mehrere Stunden lang stehen. Den Bodensatz wäscht man und behandelt ihn in der Wärme zu wiederholten Malen mit Alkohol von 38°, welcher das Strychnin und einige färbende Materien auflöst.

Die weingeistige Auflösung destillirt man im Wasserbad; als Rückstand erhält man Strychnin, welches in Gestalt glänzender Krystalle erscheint, und eine kleine Quantität sehr gefärbter Flüssigkeit, welche ebenfalls Strychnin enthält und die man besonders behandelt. Indem man die Krystalle mehrmals in Alkohol auflöst, oder besser, indem man sie mit Salpetersäure verbindet, das Nitrat krystallisiren läßt, es in



Wasser auflöst und endlich durch Ammoniak fällt, erhält man sehr reines Strychnin.

Ein Kilogramm Brechnuß giebt bei diesem Verfahren 5 bis 6 Grammen Strychnin.

d. Nach Corriol muß man die gröblich gepulverte Brechnuß mehrmals mit kaltem Wasser behandeln. Die wässerigen Flüssigkeiten werden mit Vorsicht bis zur Syrupsconsistenz abgedampft und mittels Alkohol behandelt, welcher einen gummichten Niederschlag erzeugt, den man auf einer Leinwand mit Alkohol wäscht, und sodann unter die Presse bringt. Man sammelt sämmtliche weingeistige Flüssigkeiten mit Sorgfalt und verdampft sie im Wasserbade bis zur Extractconsistenz. Dieses Extrakt, fast ganz aus igasursaurem Strychnin bestehend, wird in kaltem Wasser aufgelöst, welches eine gewisse Quantität schmieriger Materie abscheidet. Man fügt neues Wasser hinzu, bis die Flüssigkeit aufhört, sich zu trüben. Sodann erhöht man die Temperatur der klaren Flüssigkeit etwas, und gießt Kalkmilch dazu, so daß das igasursaure Strychnin ganz zersetzt wird und noch ein kleiner Überschuß kalkiger Materie verbleibt. Der abgetropfte, ausgepreßte und ausgetrocknete Niederschlag wird hierauf mit siedendem Alkohol behandelt, welcher das Strychnin auflöst. Letzteres erhält man endlich durch Abdampfung im Wasserbad.

In diesem Zustande enthält es noch etwas färbende Materie und Brucin. Um es rein zu erhalten, läßt man es einige Zeit hindurch mit schwachem Alkohol maceriren, welcher das Brucin und die färbende Materie auszieht; endlich löst man es, um es krystallisirt zu erhalten, neuerdings in siedendem Alkohol auf und überläßt die Auflösung dem freiwilligen Verdunsten.

e. Dieses Verfahren hat das Unbequeme, daß es sehr langwierig ist; Henry d. j. gibt folgende Methode an, als die beste unter allen, die man vorgeschlagen hat.

Man trocknet die, nach vorausgegangenem Erweichen durch Wasserdampf, zu sehr feinem Pulver gestoßene oder gemahlene Brechnuß, behandelt sie dann in der Wärme des Wasserbades mit Alkohol von 32°, der mittels Schwefelsäure

angesäuert ist. Auf ein Kilogr. Brechnuß rechnet man 40 bis 50 Grammen Säure und 4 bis 5 Litres Alkohol.

Man nimmt die Behandlung mit Alkohol zweimal vor und die hiedurch erhaltenen Flüssigkeiten werden zusammengegossen und mit den durch Auspressen des Satzes gewonnenen vermengt.

Man setzt sodann gepülverten Aetzkalk hinzu, und zwar im Überschusse, so daß die Säure gesättigt und die färbende Materie gefällt wird. Man dekantirt die oben auf schwimmende und etwas nach Ambra riechende weingeistige Flüssigkeit, wäscht den Bodensatz mit Alkohol, preßt ihn aus und filtrirt die Flüssigkeiten sorgfältig.

Wenn dieselben gemischt und destillirt werden, so bleibt im Helm eine grünlich braune, pechartige, alkalinische Materie zurück, die man mit Wasser sättigt, welches mit Schwefel-, Salz- oder Essigsäure sehr schwach gesäuert ist. Man filtrirt die neutrale Flüssigkeit, concentrirt sie, wenn sie zu sehr verdünnt ist, und fällt sie in der Kälte durch einen geringen Ueberschuß von Ammoniak.

Es entsteht ein Niederschlag, den man wäscht und in der Wärme mit Alkohol von 18° digeriren läßt, um das Brucin zu entfernen.

Das Strychnin wird sodann in siedendem Alkohol von 36° aufgelöst und mit etwas Thierkohle behandelt. Beim Erkalten krystallisirt es.

Was die weingeistige Auflösung des **Brucins** betrifft, so verdampft man sie im Wasserbad und sättigt sodann den Rückstand mit einer sehr verdünnten Säure. Indem man dem Brucinsalz Ammoniak zusetzt, schlägt man dieses Alkali nieder, das man dann in Alkohol wieder auflöst. Man läßt diesen freiwillig abdunsten, um das Brucin krystallisirt zu erhalten.

f. Endlich kann, nach **Wittstock**, ein Pfund Brechnuß, mittels des folgenden Verfahrens, 40 Gran salpetersaures Strychnin und 50 Gran salpetersaures Brucin liefern.

Man läßt die Brechnuß mit Alkohol von 0,94 sieden, dekantirt die Flüssigkeit und trocknet die Brechnuß in einem Ofen; sie ist alsdann leicht zu pulvern. Man er-

schöpft dieses Pulver mit Alkohol, destillirt die vereinigten Flüssigkeiten und behandelt dieselben, nachdem sie hinreichend abgedampft sind, mit essigsaurem Blei, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Auf diese Weise scheidet man die färbende Materie, die Fettigkeit und die vegetabilischen Säuren ab. Den Bodensatz bringt man auf ein Filtrum, wäscht ihn wohl aus und verdampft die filtrirte Flüssigkeit bis auf ein Pfund Brechnuß 6—8 Unzen Flüssigkeit zurückbleiben; alsdann fügt man zwei Drachmen Magnesia hinzu und läßt das Gemenge mehrere Tage hindurch ruhig stehen, damit das Brucin Zeit hat, sich abzusetzen. Man sammelt den Niederschlag auf ein Linnen, drückt ihn aus, trocknet ihn und erschöpft ihn mit Alkohol von 0,83. Indem man den Alkohol abdestillirt, scheidet sich das Strychnin in Gestalt eines weißen, krystallinischen, sehr reinen Pulvers aus, während das Brucin in der Mutterlauge zurückbleibt.

Indem man das rohe Strychnin mit verdünnter Salpetersäure bis zu vollkommener Sättigung behandelt und bei gelinder Wärme abdampft, setzt sich das salpetersaure Strychnin in federartigen, vollkommen weißen und reinen Krystallen ab. Man trennt sie von dem Reste der Flüssigkeit, welcher später salpetersaures Brucin in großen und harten vierseitigen Krystallen giebt. Zuletzt erhält man eine gummichte Masse, welche man mit Magnesia, Alkohol u. s. w. neuerdings behandeln muß. Wenn man das Brucin fällt, so bleibt immer in der Auflösung eine große Quantität davon zurück, die sich erst nach Verlauf von sechs bis acht Tagen in krystallinischen Körnern absetzt.

3337. Das Strychnin, wie es durch Krystallisation aus einer weingeistigen, mit einer geringen Menge Wassers verdünnten und sich selbst überlassenen Lösung erhalten wird, erscheint in Gestalt von mehr oder weniger voluminösen Krystallen; diese sind Octaëder oder vierseitige Prismen, die sich in abgestumpft vierseitige Pyramiden endigen. Wenn es rasch krystallisirt, erscheint es körnig.

Sein Geschmack ist unerträglich bitter; sein Nachgeschmack bewirkt ein Gefühl, das man mit dem von gewissen Metallsalzen veranlaßten vergleichen kann; es ist geruchlos.

Seine Wirkung auf den thierischen Organismus ist eine der kräftigsten; es erregt einen heftigen Tetanus und veranlaßt fast augenblicklichen Tod, wenn man es in die Venen einspritzt.

In Berührung mit der Luft erfährt es keine Veränderung. Es ist schmelzbar, aber nicht flüchtig. Die Temperatur, bei welcher seine Zersetzung statt findet, ist geringer, als jene, bei der sich die Mehrzahl der vegetabilischen Materien zersetzt. Bei freiem Feuer erhitzt bläht es sich auf, wird schwarz, giebt empyreumatisches Oel, etwas ammoniakalisches Wasser, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoff. Es bleibt eine sehr voluminöse Kohle zurück.

Wiewohl sein Geschmack sehr intensiv ist, so ist das Strychnin doch fast unlöslich in Wasser. Ein Theil erfordert, um sich aufzulösen, 6667 Theile dieser Flüssigkeit bei der Temperatur von 10° C., und 2500 Theile bei der Temperatur des siedenden Wassers. Dennoch kann eine in der Kälte bereitete Auflösung von Strychnin, die folglich nicht ein Sechstausendtel ihres Gewichtes davon enthält, mit ihrem hundertfachen Volumen Wassers verdünnt werden, und doch noch einen sehr merklichen Geschmack behalten.

Diese Base ist wasserfrei. Sie enthält, nach Liebig,

60 At. Kohlenstoff . .	2293,11	77,20
32 At. Wasserstoff . .	199,67	6,72
2 At. Stickstoff . . .	177,02	5,95
3 At. Sauerstoff . .	300,00	10,13
	2969,80	100,00

Wenn man ein Gemeng von Schwefel und Strychnin erhitzt, so zersetzt sich das Strychnin und es entwickelt sich eine große Menge Schwefelwasserstoff. Wenn man Strychnin und Jod mit Wasser sieden läßt, so verschwindet die Farbe des Jods und das Strychnin löst sich in großer Menge auf. Wenn man Strychnin in Wasser einrührt und einen Strom von Chlor hineinleitet, so löst sich das Strychnin vollkommen und gibt durch freiwillige Verdunstung vollkommen weißes, krystallisirtes Hydrochlorat. Fette lösen es nicht merklich auf. Dagegen löst es sich in den flüchtigen Oelen mit Leichtigkeit und kann beim Erkalten herauskrystallisiren, wenn diese Flüssigkeiten in der Wärme damit gesättigt worden. Es ist lös-

lich in gewöhnlichem, aber fast unlöslich in reinem Alkohol. Die Aetherarten lösen es nicht merklich auf, wenn ihnen alle freie Säure gehörig entzogen ist.

Man bereitet seit einigen Jahren das Strychnin im Großen aus der Brechnuß. Diese Base wird in Indien zur Tödtung des Rothwildes angewendet; sie dient zur Bereitung vergifteter Lockspeisen. In der That übt das Strychnin eine sehr auffallende Wirkung auf den thierischen Organismus aus, selbst wenn man es in den Magen bringt, und führt in den schwächsten Dosen einen schnell tödtlichen Tetanus herbei.

3338. Schwefelsaures Strychnin. Die Schwefelsäure bildet ein neutrales Salz, das in weniger als 10 Theilen kalten Wassers, noch mehr in der Wärme löslich ist und durch Erkalten, oder noch besser durch freiwillige Verdünstung, in Krystallen erhalten werden kann. Wenn das Salz ganz neutral ist, so erscheinen diese Krystalle in Gestalt kleiner, durchscheinender Würfel. Ein Überschuß von Säure veranlaßt eine Krystallisation in dünnen Nadeln.

Dieses Sulfat ist außerordentlich bitter; es wird durch alle löslichen salzfähigen Basen zersetzt, welche das Strychnin daraus fällen.

Der Luft ausgesetzt verliert es seine Durchsichtigkeit. Im Wasserbad erhitzt wird es etwas trübe, verliert aber nichts Merkliches an Gewicht. Bei gesteigerter Hitze schmilzt es anfangs, aber bald wird es zu einem Klumpen. Durch diese Operation verliert es drei Procente seines Gewichtes. Wenn man die Temperatur noch mehr erhöht, so zersetzt und verkohlt es sich.

Wenn das schwefelsaure Strychnin Krystallisationswasser enthält, wie der vorige Versuch anzudeuten scheint, so ...iert es wenigstens dasselbe bei 100°; denn das bei dieser Temperatur getrocknete Sulfat gab Liebig:

1 At. Strychnin	2969,80	85,6
1 At. Schwefelsäure	501,16	14,4
	3470,96	100,0

Salzsaures Strychnin. Das salzsaure Strychnin ist löslicher, als das schwefelsaure; es krystallisirt in Na-

und in Alkohol lösliche Materie zurück. Diese behandelt man mit einer Auflösung von Aetzkali: es entsteht ein Niederschlag, welcher, mit kaltem Wasser ausgewaschen, eine weiße, krystallisirte Materie von ungemeiner Bitterkeit liefert; diese ist das Strychnin.

b. Um das Strychnin aus der Brechnuß zu erhalten, bereitet man ein Alkoholextract, welches man in Wasser auflöst. Man setzt basisch-essigsaures Blei zu der Flüssigkeit, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das Strychnin bleibt, mit Essigsäure verbunden, aufgelöst zurück. Außerdem enthält die Flüssigkeit eine färbende Materie und gewöhnlich einen Ueberschuß von basisch-essigsaurem Blei. Man trennt das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und läßt die Flüssigkeit mit Magnesia aufsieden, welche das Strychnin fällt. Dieses wäscht man mit kaltem Wasser und löst es wieder in Alkohol, welcher es von dem Ueberschusse von Magnesia trennt. Durch Abdampfung des Alkohols erhält man es im Zustande vollkommener Reinheit. Auf dieselbe Weise gewinnt man auch das Strychnin aus dem Schlangenholze.

c. Henry behandelt die gepulverte Brechnuß zu wiederholten Malen mit Wasser. Diese Absüde verdampft er bis zur Consistenz eines dicken Syrups, dann fügt er portionenweise gepulverten Kalk hinzu, indem er Sorge trägt, daß ein leichter Ueberschuß davon vorhanden sey. Der Kalk bildet mit der Igasursäure, die in der Brechnuß mit dem Strychnin verbunden zu seyn scheint, ein unlösliches Salz, und fällt zugleich das Strychnin und einige andere Substanzen. Man läßt alles miteinander mehrere Stunden lang stehen. Den Bodensatz wäscht man und behandelt ihn in der Wärme zu wiederholten Malen mit Alkohol von 38°, welcher das Strychnin und einige färbende Materien auflöst.

Die weingeistige Auflösung destillirt man im Wasserbad; als Rückstand erhält man Strychnin, welches in Gestalt glänzender Krystalle erscheint, und eine kleine Quantität sehr gefärbter Flüssigkeit, welche ebenfalls Strychnin enthält und die man besonders behandelt. Indem man die Krystalle mehrmals in Alkohol auflöst, oder besser, indem man sie mit Salpetersäure verbindet, das Nitrat krystallisiren läßt, es in

jenige, welches man aus der St. Ignatiusbohne erhält, ist fast immer in diesem Falle; es erhält diese Eigenschaft von einer gelben, nicht krystallisirbaren Materie, die es begleitet und wovon es schwer zu trennen ist. Das aus dem Upas-Tieuté gezogene Strychnin wird durch Salpetersäure nicht roth gefärbt. Die Gegenwart des Brucins, welches so oft mit dem Strychnin vermengt ist, ist auch eine von den Ursachen, welche dieser Base so wie ihren Salzen die Eigenschaft verleihen, sich durch concentrirte Salpetersäure mehr oder weniger intensiv roth zu färben. Im Allgemeinen bedarf in dieser Beziehung die Geschichte des Strychnins und vor Allem die seiner Salzverbindungen einer Revision. Man hat oft Färbungserscheinungen angeführt, welche wahrscheinlich dem Strychnin nicht zukommen.

Chlorsaures Strychnin. Man erhält es, indem man verdünnte Chlorsäure mit Strychnin sättigt. Die erhitzte Auflösung färbt sich und das Salz krystallisirt in dünnen und kurzen Prismen. Wenn die Auflösung concentrirt ist, gesteht sie beim Erkalten zu einem Klumpen.

Jodsaures Strychnin. Es wird eine Auflösung von Jodsäure mit Strychnin mäßig erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich weinroth. Wenn das Strychnin rein ist, so giebt diese Auflösung, concentrirt und nach dem Filtriren an einen trocknen Ort gestellt, Krystalle in Gestalt langer, durchscheinender, in oberflächlich rosenfarbene Büschel vereinigter Nadeln; man entfärbt sie, indem man sie auf einem Filtrum mit ein wenig kaltem Wasser wäscht; sie sind sehr löslich in Wasser und zersetzen sich schnell durch die Hitze.

Man behauptet, daß die Kohlensäure mit dieser Base ein basisches Salz bilde, das durch doppelte Zersetzung in Gestalt eines flockigen Magma, löslich in Kohlensäure, erhalten werden könne.

Die Essig-, Sauerklee-, Weinstein- und Hydrocyansäure bilden mit dem Strychnin neutrale, sehr lösliche und mehr oder weniger einer regelmäßigen Krystallisation fähige Salze. Dieselben Salze krystallisiren leichter, wenn sie Säure im Ueberschuß enthalten. Das neutrale Acetat ist sehr löslich und krystallisirt schwer.

deln oder sehr dünnen Prismen, die sich warzenförmig zusammengruppiren. Der trocknen Luft ausgesetzt, werden sie etwas trübe. Wenn man dieses Salz bis zur Zersetzung seiner Base erhitzt, so läßt es Salzsäure frei werden. Es enthält:

1 At. Strychnin . . .	2969.80	86.7
1 At. Salzsäure . . .	455.14	13.3
	3424.94	100.0

Phosphorsaures Strychnin. Dieses Salz ist löslich und vollkommen krystallisirbar. Man kann es nur durch doppelte Zersetzung im neutralen Zustande erhalten; wenn man mit Wasser verdünnte Phosphorsäure mit einem Ueberschuß von Strychnin sieden läßt, so bleibt die Flüssigkeit immer sauer; gerade in diesem Zustande krystallisirt es am leichtesten.

Salpetersaures Strychnin. Man bereitet es, indem man zu schwacher Salpetersäure eine zu deren Sättigung mehr als hinreichende Quantität Strychnin setzt; man erwärmt die Flüssigkeit und filtrirt sie, um den Ueberschuß der Base davon zu trennen. Die klare und farblose Flüssigkeit krystallisirt, nach hinreichendem Abdampfen, in glänzenden Nadeln.

Dieses Salz ist in der Wärme löslicher, als in der Kälte, und ungemein bitter.

Wenn das salpetersaure Strychnin einer Wärme ausgesetzt wird, welche jene des siedenden Wassers um wenig übertrifft, so wird es gelb und zersetzt sich sofort. Wenn man die Hitze vermehrt, so bläht es sich auf, verkohlt sich und läßt ein Geräusch hören, ähnlich jenem, welches der Salpeter beim Zerfließen hervorbringt. Bei dem neutralen Salze findet jedoch keine Lichtentwicklung statt, aber das saure Salz verbrennt mit Lichtentwicklung, wiewohl eine voluminöse Kohle zurückbleibt.

Das salpetersaure Strychnin ist leicht löslich in Alkohol; in Aether ist es nicht löslich.

Das Strychnin färbt sich oft roth, wenn es mit concentrirter Salpetersäure in Berührung kommt. Die Strychninsalze theilen diese Eigenschaft, wenn sie unrein sind. Das



jenige, welches man aus der St. Ignatiusbohne erhält, ist fast immer in diesem Falle; es erhält diese Eigenschaft von einer gelben, nicht krystallisirbaren Materie, die es begleitet und wovon es schwer zu trennen ist. Das aus dem Upas-Tieuté gezogene Strychnin wird durch Salpetersäure nicht roth gefärbt. Die Gegenwart des Brucins, welches so oft mit dem Strychnin vermengt ist, ist auch eine von den Ursachen, welche dieser Base so wie ihren Salzen die Eigenschaft verleihen, sich durch concentrirte Salpetersäure mehr oder weniger intensiv roth zu färben. Im Allgemeinen bedarf in dieser Beziehung die Geschichte des Strychnins und vor Allem die seiner Salzverbindungen einer Revision. Man hat oft Färbungserscheinungen angeführt, welche wahrscheinlich dem Strychnin nicht zukommen.

Chlorsaures Strychnin. Man erhält es, indem man verdünnte Chlorsäure mit Strychnin sättigt. Die erhitzte Auflösung färbt sich und das Salz krystallisirt in dünnen und kurzen Prismen. Wenn die Auflösung concentrirt ist, gesteht sie beim Erkalten zu einem Klumpen.

Jodsaures Strychnin. Es wird eine Auflösung von Jodsäure mit Strychnin mäßig erhitzt. Die Flüssigkeit färbt sich weinroth. Wenn das Strychnin rein ist, so giebt diese Auflösung, concentrirt und nach dem Filtriren an einen trocknen Ort gestellt, Krystalle in Gestalt langer, durchscheinender, in oberflächlich rosenfarbene Büschel vereinigter Nadeln; man entfärbt sie, indem man sie auf einem Filtrum mit ein wenig kaltem Wasser wäscht; sie sind sehr löslich in Wasser und zersetzen sich schnell durch die Hitze.

Man behauptet, daß die Kohlensäure mit dieser Base ein basisches Salz bilde, das durch doppelte Zersetzung in Gestalt eines flockigen Magma, löslich in Kohlensäure, erhalten werden könne.

Die Essig-, Sauerklee-, Weinstein- und Hydrocyansäure bilden mit dem Strychnin neutrale, sehr lösliche und mehr oder weniger einer regelmäßigen Krystallisation fähige Salze. Dieselben Salze krystallisiren leichter, wenn sie Säure im Ueberschuß enthalten. Das neutrale Acetat ist sehr löslich und krystallisirt schwer.

Seine Wirkung auf den thierischen Organismus ist eine der kräftigsten; es erregt einen heftigen Tetanus und veranlaßt fast augenblicklichen Tod, wenn man es in die Venen einspritzt.

In Berührung mit der Luft erfährt es keine Veränderung. Es ist schmelzbar, aber nicht flüchtig. Die Temperatur, bei welcher seine Zersetzung statt findet, ist geringer, als jene, bei der sich die Mehrzahl der vegetabilischen Materien zersetzt. Bei freiem Feuer erhitzt bläht es sich auf, wird schwarz, giebt empyreumatisches Oel, etwas ammoniakalisches Wasser, Kohlensäuregas und Kohlenwasserstoff. Es bleibt eine sehr voluminöse Kohle zurück.

Wiewohl sein Geschmack sehr intensiv ist, so ist das Strychnin doch fast unlöslich in Wasser. Ein Theil erfordert, um sich aufzulösen, 6667 Theile dieser Flüssigkeit bei der Temperatur von 10° C., und 2500 Theile bei der Temperatur des siedenden Wassers. Dennoch kann eine in der Kälte bereitete Auflösung von Strychnin, die folglich nicht ein Sechstausendtel ihres Gewichtes davon enthält, mit ihrem hundertfachen Volumen Wassers verdünnt werden, und doch noch einen sehr merklichen Geschmack behalten.

Diese Base ist wasserfrei. Sie enthält, nach Liebig,

60 At. Kohlenstoff . .	2293,11	77,20
32 At. Wasserstoff . .	199,67	6,72
2 At. Stickstoff . . .	177,02	5,95
3 At. Sauerstoff . .	300,00	10,13
	2969,80	100,00

Wenn man ein Gemeng von Schwefel und Strychnin erhitzt, so zersetzt sich das Strychnin und es entwickelt sich eine große Menge Schwefelwasserstoff. Wenn man Strychnin und Jod mit Wasser sieden läßt, so verschwindet die Farbe des Jods und das Strychnin löst sich in großer Menge auf. Wenn man Strychnin in Wasser einrührt und einen Strom von Chlor hineinleitet, so löst sich das Strychnin vollkommen und gibt durch freiwillige Verdunstung vollkommen weißes, krystallisirtes Hydrochlorat. Fette lösen es nicht merklich auf. Dagegen löst es sich in den flüchtigen Oelen mit Leichtigkeit und kann beim Erkalten herauskrystallisiren, wenn diese Flüssigkeiten in der Wärme damit gesättigt worden. Es ist lös-

saurem Blei behandelt, welches die färbende Materie fällt. Man scheidet den Ueberschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff aus.

Das Brucin wird hierauf mittels Magnesia in Freiheit gesetzt, aber da es im Wasser etwas löslich ist, so muß man die Flüssigkeit abdampfen, worauf eine körnige, alkalinische und sehr gefärbte Materie zurückbleibt.

Die Reinigung des Brucins gründet sich auf die Eigenschaft, welche es besitzt, mit der Sauerkleesäure ein Salz zu liefern, welches in der Kälte in absolutem Alkohol wo nicht unlöslich, so doch sehr wenig löslich ist. Man sättigt also den vorigen Rückstand mit Sauerkleesäure und wäscht das unreine Brucinoxalat mit Alkohol, der bis zu 0° erkältet worden, aus. Dieser löst die färbenden Materien auf und läßt vollkommen weißes Oxalat zurück, welches man sodann mit Kalk oder Magnesia zersetzt. Das Brucin wird auf diese Weise frei. Man löst es wieder in siedendem Alkohol auf und erhält es krystallisirt und rein durch langsames Abdampfen desselben.

Nach Thenard kann man mit Vortheil das Brucin aus der falschen Angusturarinde erhalten, indem man diese Rinde mit Wasser behandelt und den wässerigen Absüden unmittelbar Sauerkleesäure zusetzt. Man verdampft die Flüssigkeit bis zur Extraktconsistenz und wäscht den Rückstand mit Alkohol von 0 Temp. aus. Dieser löst die ganze Materie auf, ausgenommen das sauerkleesaure Brucin. Man erhitzt sodann dieses Salz mit Wasser und Kalk, um es zu zersetzen; das Brucin löst man wieder in Alkohol und erhält es durch langsames Abdampfen in Form von Krystallen.

Man kann diesen Methoden eine von jenen substituiren, welche man Behufs der Gewinnung des Strychnins vorgeschlagen hat, indem man jederzeit auf die Löslichkeit des Brucins Rücksicht nimmt. Man muß folglich z. B. das Brucin in den wässerigen oder weingeistigen Flüssigkeiten aufsuchen, welche zum Auswaschen des durch Kalk oder Magnesia gebildeten Niederschlags bei der Behandlung der Brechnuß gedient haben, wenn man dasselbe aus letzterer Substanz, die reicher daran ist, als an Strychnin, gewinnen will.

Um das Brucin zu reinigen, welches in den vom Abwaschen des Strychnins mit Alkohol herrührenden Flüssigkeiten enthalten ist, bringt man dieselben, nach Coriol, zur Syrupsconsistenz und fügt in der Kälte Schwefelsäure, die mit Wasser verdünnt worden, hinzu, so daß der Sättigungspunkt ein wenig überschritten wird; nach Verlauf von zwei oder drei Tagen ist die Materie zu einer salzigen Masse geworden; oft schwimmt eine sehr gefärbte und sehr klebrige Masse oben auf; die Krystalle werden alsdann in Leinwand stark ausgepreßt und mit ein wenig kaltem Wasser ausgewaschen; indem man sie nun in siedendem Wasser wieder auflöst und mit Thierkohle behandelt, erhält man das Brucinsulfat sehr weiß. Hieraus kann man dann das Brucin durch Ammoniak scheiden.

3340. Das regelmäßig krystallisirte Brucin erscheint in Gestalt schiefer vierseitiger Prismen, die bisweilen eine Länge von einigen Linien haben. Durch eine rasche Krystallisation, wie die, welche man durch Abkühlung einer bei der Temperatur des siedenden Wassers gesättigten wässerigen Auflösung herbeiführt, erhält man blättrige Massen von glänzendweißer Farbe, die das Ansehen der Borsäure haben. Die Krystallisation in schwammähnlichen Massen wird insbesondere durch die weingeistigen Lösungen hervorgebracht. Die durch rasche Krystallisation erhaltenen Massen sind sehr leicht und voluminös. Sie enthalten viel eingemengtes Wasser, welches man durch Druck heraustreiben kann; alsdann vermindert sich das Volumen dieser Massen beträchtlich.

Das Brucin verlangt ungefähr 500 Theile siedenden Wassers und 850 Theile kalten Wassers, um sich zu lösen: diese, obgleich geringe, Löslichkeit ist jedoch weit beträchtlicher, als jene des Strychnins. Die Gegenwart der färbenden Materie, die das unreine Brucin begleitet, vermehrt seine Löslichkeit bedeutend; daher kommt die Schwierigkeit, es durch Auswaschen zu reinigen.

Das Brucin hat einen sehr bittern Geschmack; aber diese Bitterkeit ist weniger rein, als jene des Strychnins; sie ist mehr herb, mehr scharf und sehr nachhaltig. In Gaben von einigen Grammen ist es ein Gift und wirkt auf den thieri-



schen Organismus nach Art des Strychnins, aber mit bedeutend geringerer Energie.

Der Luft ausgesetzt, verändert es sich nicht. Erhitzt schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, und beim Erkalten wird es zu einer Masse, welche das Ansehen des Wachses hat. Sein Schmelzpunkt liegt etwas über dem Siedepunkte des Wassers. Es verliert alsdann beinahe 17 Procente seines Gewichtes Wasser und stellt in diesem Zustande das wasserfreie Brucin dar. Gepulvert und mit Wasser gemengt nimmt es, nach Verlauf von einigen Tagen, sein Wasser wieder an.

Das wasserfreie Brucin ist nach Liebig's Analyse zusammengesetzt aus

64 At. Kohlenstoff . .	2446,00	70,96
36 At. Wasserstoff . .	224,63	6,50
2 At. Stickstoff . .	177,03	5,14
6 At. Sauerstoff . .	600,00	17,40
	3447,66	100,00

Das krystallisirte Brucin stellt ein völlig bestimmtes Hydrat dar, welches enthält

1 At. Brucin . . .	3447,66	83,7
12 At. Wasser . . .	675,00	16,4
	4122,66	100,0

Das Brucin ist sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefeläther und den fetten Oelen und wenig löslich in den ätherischen Oelen.

Einer der unterscheidenden Charactere dieses Stoffes besteht darin, daß er in Berührung mit Salpetersäure unmittelbar eine sehr schöne rothe Farbe annimmt. Diese Farbe verwandelt sich, wenn man Zinnprotochlorür hinzusetzt, in ein schönes Violett. Letztere Eigenschaft dient, das Brucin vom Morphin zu unterscheiden. Wenn man eine weingeistige Lösung von Brucin mit einem Tropfen Brom vermengt, so wird sie violett. Keine andere organische Base hat diese Eigenschaft.

3341. Die Brucinsalze krystallisiren mehrentheils; ihr Geschmack ist bitter; sie werden nicht nur durch die Alkalien, sondern auch durch das Morphin und das Strychnin zersetzt, welche das Brucin daraus fällen.

Die essigsauren, weinsteinsauren und sauerkleesauren Alkalien veranlassen keinen Niederschlag in dem durch die Mineralsäuren gebildeten Strychninsalzen.

Brucin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 118. — Pelletier u. Dumas, a. a. O. XXIV, 176. — Coriol Journ. de Pharmac. XI, 495. — Liebig, Pogg. Ann. XXI, 2 und 487.

3339. Das Brucin ist 1819 von Pelletier und Caventou in der unächten Angustura, d. i. der Rinde von Strychnos Nux vomica, entdeckt worden. Es existirt gleichfalls in der Brechnuß selbst und in der St. Ignatiusbohne; es begleitet gewöhnlich das Strychnin in diesen verschiedenen Körpern und findet sich darin in veränderlichen Verhältnissen zu demselben. Da unter den untersuchten Produkten die falsche Angustura am reichsten an Brucin ist, und kein Strychnin enthält, so wollen wir hier das Verfahren angeben, welches zu seiner Gewinnung aus derselben vorgeschrieben wird. Indem wir von der Bereitung des Strychnins mittels der Brechnuß und der St. Ignatiusbohne sprachen, haben wir bereits auseinandergesetzt, wie man das Brucin aus beiden erhält. Man bekommt immer aus diesen letztern Producten, je nach dem Verfahren, welches man anwendet, entweder ein Gemenge von Strychnin und Brucin oder ein Gemenge von Salzen, die durch diese beiden Basen gebildet werden. Ich werde in einige nähere Auseinandersetzungen über die Gewinnung des Brucins, welches sie enthalten, eingehen.

Um das Brucin aus der falschen Angustura, die man hiezu vorzugsweise anwendet, zu erhalten, machen Pelletier und Caventou von folgendem Verfahren Gebrauch. Ein Kilogramm gröblich gepulverter falscher Angusturarinde wird anfangs der Einwirkung des Schwefeläthers unterworfen, um ihr den größten Theil der in ihr enthaltenen fettigen Materien zu entziehen, sodann jener des starken Alkohols. Die verschiedenen weingeistigen Tinkturen werden im Wasserbade abgedampft, um den Alkohol zu verjagen. Der Rückstand wird in destillirtem Wasser aufgelöst und mit basisch-essig-

saurem Blei behandelt, welches die färbende Materie fällt. Man scheidet den Ueberschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff aus.

Das Brucin wird hierauf mittels Magnesia in Freiheit gesetzt, aber da es im Wasser etwas löslich ist, so muß man die Flüssigkeit abdampfen, worauf eine körnige, alkalinische und sehr gefärbte Materie zurückbleibt.

Die Reinigung des Brucins gründet sich auf die Eigenschaft, welche es besitzt, mit der Sauerkleesäure ein Salz zu liefern, welches in der Kälte in absolutem Alkohol wo nicht unlöslich, so doch sehr wenig löslich ist. Man sättigt also den vorigen Rückstand mit Sauerkleesäure und wäscht das unreine Brucinoxalat mit Alkohol, der bis zu 0° erkältet worden, aus. Dieser löst die färbenden Materien auf und läßt vollkommen weißes Oxalat zurück, welches man sodann mit Kalk oder Magnesia zersetzt. Das Brucin wird auf diese Weise frei. Man löst es wieder in siedendem Alkohol auf und erhält es krystallisirt und rein durch langsames Abdampfen desselben.

Nach Thenard kann man mit Vortheil das Brucin aus der falschen Angusturarinde erhalten, indem man diese Rinde mit Wasser behandelt und den wässerigen Absüden unmittelbar Sauerkleesäure zusetzt. Man verdampft die Flüssigkeit bis zur Extraktconsistenz und wäscht den Rückstand mit Alkohol von 0 Temp. aus. Dieser löst die ganze Materie auf, ausgenommen das sauerkleesaure Brucin. Man erhitzt sodann dieses Salz mit Wasser und Kalk, um es zu zersetzen; das Brucin löst man wieder in Alkohol und erhält es durch langsames Abdampfen in Form von Krystallen.

Man kann diesen Methoden eine von jenen substituiren, welche man Behufs der Gewinnung des Strychnins vorgeschlagen hat, indem man jederzeit auf die Löslichkeit des Brucins Rücksicht nimmt. Man muß folglich z. B. das Brucin in den wässerigen oder weingeistigen Flüssigkeiten aufsuchen, welche zum Auswaschen des durch Kalk oder Magnesia gebildeten Niederschlags bei der Behandlung der Brechnuß gedient haben, wenn man dasselbe aus letzterer Substanz, die reicher daran ist, als an Strychnin, gewinnen will.

u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 163. — Liebig, Pogg. Annal. XXI, 16. — Robiquet, Annal. de Chim. et de Phys. LI, 232.

3342. Die ersten Notizen über die Existenz des Morphins verdankt man Derosne, der, nachdem er diesen Stoff ausgezogen und gereinigt hatte, ihm einen beständigen alkalinischen Charakter zuerkannte. Er sah jedoch keine neue Base darin und glaubte, daß seine Alkalinität von der zu seiner Bereitung angewendeten mineralischen Base herrührte. Die Entdeckung des Morphins als eines bestimmten, die Rolle einer Base spielenden Körpers ist 1803 gleichzeitig (?) in Frankreich durch Seguin und in Deutschland durch Sertürner gemacht worden. Die Chemiker schenkten ihm wenig Aufmerksamkeit bis 1816, zu welcher Zeit Sertürner eine zweite Arbeit über diesen Gegenstand bekannt machte. Er hatte eine vollständige Untersuchung desselben vorgenommen, und bemerkt, daß es alkalinische Eigenschaften besitze, sich folglich mit den Säuren vereinigen, sie sättigen und wahre Salze geben könne, nach Art und Weise der mineralischen Basen. Er gab ihm damals den Namen Morphium, welcher später in Morphin umgeändert wurde. Dieser Stoff, dessen Einwirkung auf ihn selbst er ausmittelte, brachte nach ihm in einem sehr hohen Grade alle Wirkungen des Opiums hervor; eine Eigenschaft, welche sich nicht ganz bestätigt hat.

Das Morphin ist die erste vegetabilische Substanz, in der man die Eigenschaften der Alkalien fand und diese Beobachtung macht Epoche in der Geschichte der organischen Chemie. Sie hat zum Leitfaden gedient bei der Untersuchung der wirkenden Principien, denen man die Wirksamkeit einer großen Anzahl von Vegetabilien zuschrieb.

Das Morphin wird immer aus dem Opium ausgezogen, welches selbst durch freiwillige Verdunstung des Milchsaftes gewonnen wird, der aus den frischen Kapseln des Mohnes (Papaver somniferum) nach gemachten Einschnitten ausfließt. Das Opium, das in großer Menge aus dem Orient zu uns kommt und wovon in der Medicin so starker Gebrauch gemacht wird, enthält außerdem mehrere andere Stoffe, wovon die einen mit alkalischen, die andern mit sauren Eigen-

schen Organismus nach Art des Strychnins, aber mit bedeutend geringerer Energie.

Der Luft ausgesetzt, verändert es sich nicht. Erhitzt schmilzt es, ohne sich zu zersetzen, und beim Erkalten wird es zu einer Masse, welche das Ansehen des Wachses hat. Sein Schmelzpunkt liegt etwas über dem Siedepunkte des Wassers. Es verliert alsdann beinahe 17 Procente seines Gewichtes Wasser und stellt in diesem Zustande das wasserfreie Brucin dar. Gepulvert und mit Wasser gemengt nimmt es, nach Verlauf von einigen Tagen, sein Wasser wieder an.

Das wasserfreie Brucin ist nach Liebig's Analyse zusammengesetzt aus

64 At. Kohlenstoff . .	2446,00	70,96
36 At. Wasserstoff . .	224,63	6,50
2 At. Stickstoff . .	177,03	5,14
6 At. Sauerstoff . .	600,00	17,40
	3447,66	100,00

Das krystallisirte Brucin stellt ein völlig bestimmtes Hydrat dar, welches enthält

1 At. Brucin . . .	3447,66	83,7
12 At. Wasser . . .	675,00	16,4
	4122,66	100,0

Das Brucin ist sehr löslich in Alkohol, unlöslich in Schwefeläther und den fetten Oelen und wenig löslich in den ätherischen Oelen.

Einer der unterscheidenden Charactere dieses Stoffes besteht darin, daß er in Berührung mit Salpetersäure unmittelbar eine sehr schöne rothe Farbe annimmt. Diese Farbe verwandelt sich, wenn man Zinnprotochlorür hinzusetzt, in ein schönes Violett. Letztere Eigenschaft dient, das Brucin vom Morphin zu unterscheiden. Wenn man eine weingeistige Lösung von Brucin mit einem Tropfen Brom vermengt, so wird sie violett. Keine andere organische Base hat diese Eigenschaft.

3341. Die Brucinsalze krystallisiren mehrentheils; ihr Geschmack ist bitter; sie werden nicht nur durch die Alkalien, sondern auch durch das Morphin und das Strychnin zersetzt, welche das Brucin daraus fällen.

Schwefelsaures Brucin. Das neutrale schwefelsaure Brucin krystallisirt in langen und dünnen Nadeln; es nähert sich der Form nach dem schwefelsauren Morphin. Das schwefelsaure Brucin ist sehr löslich in Wasser und etwas in Alkohol. Sein Geschmack ist sehr bitter. Durch die Alkalien wird es zersetzt. Ebenso wird es zersetzt vom Morphin und vom Strychnin, die sich leicht darin auflösen, indem sie sich seiner Säure bemächtigen.

Dieses Salz enthält

1 At. Brucin	3447,66	78,3
1 At. Schwefelsäure .	501,16	11,5
8 At. Wasser	450,00	10,2
	4398,82	100,0

Es verliert, nach Liebig, vier Atome Wasser durch Verwittern und enthält alsdann:

1 At. Brucin . . .	3447,66	82,6
1 At. Schwefelsäure .	501,16	12,1
4 At. Wasser	225,00	5,3
	4175,82	100,0

Salzsaures Brucin. Dieses Salz ist neutral und wird sehr leicht in vierseitigen, mit einer wenig geneigten Fläche abgestumpften Prismen krystallisirt erhalten. Es bildet weniger dünne Nadeln, als die des salzsauren Strychnins. Es ist unveränderlich an der Luft; bis zu dem Punkt erhitzt, wo die vegetabilische Materie anfängt, sich zu verändern, zersetzt es sich und läßt seine Säure entweichen.

Es ist gebildet aus

1 Ar. Brucin . . .	3447,66	88,3
1 At. Säure	455,14	11,7
	3902,80	100,0

Phosphorsaures Brucin. Die Phosphorsäure vereinigt sich mit dem Brucin und bildet im aufgelösten Zustande ein neutrales Salz; aber dieses Salz kann nur bei einem Ueberschusse von Säure krystallisiren. In diesem letzteren Zustande bildet es Krystalle von sehr ansehnlichem Volumen. Es sind rectanguläre Tafeln mit schief abgestumpften Kanten. Es ist sehr löslich in Wasser. Der trockne

Luft ausgesetzt, verwittert es leicht. In kaltem absolutem Alkohol ist es wenig löslich.

Salpetersaures Brucin. Dieses Salz kann nur mittels schwacher Salpetersäure erhalten werden. Die concentrirte Säure wirkt auf die Elemente des Brucins und färbt sich schön roth, wie wir schon gesehen haben. Das basische Nitrat krystallisirt nicht, sondern wird beim Abdampfen zu einer dem Gummi gleichenden Masse. Das neutrale Nitrat krystallisirt dagegen sehr gut und giebt vierseitige Prismen mit diëdrischer Endigung. Dieses Salz, der Wärme ausgesetzt, wird roth, schwarz und entzündet sich.

Jodsaures Brucin. Das Brucin vereinigt sich mit der Jodsäure, aber man erhält keine bestimmten Krystalle. Die Flüssigkeit färbt sich roth. Die Salpetersäure färbt das jodsaure Brucin lebhaft roth.

Chlorsaures Brucin. Die verdünnte Chlorsäure, mit Brucin erhitzt, färbt sich roth. Die Flüssigkeit krystallisirt beim Erkalten in durchscheinenden Rhomboëdern von vollkommener Regelmäßigkeit; diese Krystalle sind etwas röthlich: man erhält sie farblos durch eine zweite Krystallisation.

Das chlorsaure Brucin zersetzt sich schnell durch die Hitze.

Das essigsaure Brucin ist ausnehmend löslich, und hat nicht krystallisirt erhalten werden können.

Das sauerkleesaure Brucin dagegen krystallisirt in langen Nadeln, vorzüglich wenn es überschüssige Säure enthält; es ist sehr wenig löslich in absolutem Alkohol.

Morphin.

Derosne, Ann. de Chim. XLV, 237. — Sertürner, Trommsdorff's Journal d. Pharm. XIV, 47. — Seguin, Ann. de Chim. XCII, 225. — Sertürner, Gilbert's Ann. LV, 56. — Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. V, 275. — Thomson, Ann. of philosophy, Juni, 1822. — Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 122. — Tilloy, Journ. de Pharm. XIII, 31. — Henry d. j. u. Plisson, a. a. O. XIV, 241. — Wittstock, Pharmacopoea Borussica, edit. IV. — Pelletier

u. Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 163. — Liebig, Pogg. Annal. XXI, 16. — Robiquet, Annal. de Chim. et de Phys. LI, 232.

3342. Die ersten Notizen über die Existenz des Morphins verdankt man Derosne, der, nachdem er diesen Stoff ausgezogen und gereinigt hatte, ihm einen beständigen alkalinischen Charakter zuerkannte. Er sah jedoch keine neue Base darin und glaubte, daß seine Alkalinität von der zu seiner Bereitung angewendeten mineralischen Base herrühre. Die Entdeckung des Morphins als eines bestimmten, die Rolle einer Base spielenden Körpers ist 1803 gleichzeitig (?) in Frankreich durch Seguin und in Deutschland durch Sertürner gemacht worden. Die Chemiker schenkten ihm wenig Aufmerksamkeit bis 1816, zu welcher Zeit Sertürner eine zweite Arbeit über diesen Gegenstand bekannt machte. Er hatte eine vollständige Untersuchung desselben vorgenommen, und bemerkt, daß es alkalinische Eigenschaften besitze, sich folglich mit den Säuren vereinigen, sie sättigen und wahre Salze geben könne, nach Art und Weise der mineralischen Basen. Er gab ihm damals den Namen Morphium, welcher später in Morphin umgeändert wurde. Dieser Stoff, dessen Einwirkung auf ihn selbst er ausmittelte, brachte nach ihm in einem sehr hohen Grade alle Wirkungen des Opiums hervor; eine Eigenschaft, welche sich nicht ganz bestätigt hat.

Das Morphin ist die erste vegetabilische Substanz, in der man die Eigenschaften der Alkalien fand und diese Beobachtung macht Epoche in der Geschichte der organischen Chemie. Sie hat zum Leitfaden gedient bei der Untersuchung der wirkenden Principien, denen man die Wirksamkeit einer großen Anzahl von Vegetabilien zuschrieb.

Das Morphin wird immer aus dem Opium ausgezogen, welches selbst durch freiwillige Verdunstung des Milchsaftes gewonnen wird, der aus den frischen Kapseln des Mohnes (Papaver somniferum) nach gemachten Einschnitten ausfließt. Das Opium, das in großer Menge aus dem Orient zu uns kommt und wovon in der Medicin so starker Gebrauch gemacht wird, enthält außerdem mehrere andere Stoffe, wovon die einen mit alkalischen, die andern mit sauren Eigen-

mit schwacher Salzsäure. Man filtrirt abermals, dampft ab und läßt das salzsaure Morphin krystallisiren. Man sammelt es wieder auf dichte Leinwand und bringt es unter die Presse, um die Mutterlauge zu entfernen. Man löst das Salz in einer sehr geringen Menge kalten Wassers auf und bringt es zum zweitenmal unter die Presse. Wenn es weiß ist, löst man es von Neuem in Wasser und fällt das Morphin mittels Ammoniak.

h. Endlich hat Tilloy, Apotheker in Dijon, ein Verfahren angegeben, mittels dessen man mit Vortheil das Morphin gewinnen kann, welches in den Kapseln der einheimischen Mohnarten enthalten ist. Man bereitet einen wässerigen Auszug aus diesen Kapseln, sodann behandelt man diesen Auszug mit Alkohol, welcher nur einen Theil davon aufnimmt. Man filtrirt die Flüssigkeit, und destillirt den Alkohol wieder ab. Den Rückstand aus der Blase verdampft man bis zur Consistenz der Melasse und behandelt ihn aufs Neue mit Alkohol. Man destillirt von Neuem, um den Alkohol zu entfernen, und der getrocknete Rückstand wird abermals mit Wasser behandelt. Man filtrirt, um die harzichte Materie abzuscheiden, welche das Wasser fällt. Die erhaltene Flüssigkeit enthält viel freie Essigsäure; man sättigt sie mit kohlensaurer Magnesia, und wenn kein Aufbrausen mehr erfolgt, so setzt man reine Magnesia hinzu; es wird Ammoniak frei und das Morphin fällt nieder. Nach Verfluß von vierundzwanzig Stunden filtrirt man, wäscht den Niederschlag und behandelt ihn auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol.

i. Robertson hat zuerst ein Verfahren eingeschlagen, welches allen vorigen vorzuziehen ist und woran Gregory und Robiquet einige geringe Abänderungen angebracht haben.

Man läßt das Opium in Wasser, dessen Temperatur 38° C. nicht überschreiten darf, maceriren. Man wiederholt die Macerationen bis zur vollständigen Erschöpfung und verdampft die in ein Becken von verzinntem Eisen zusammengegossenen Flüssigkeiten, indem man etwas gepulverten Marmor hinzusetzt, um die freien Säuren zu sättigen. Wenn sie die Syrupsconsistenz erreicht haben, fügt man Chlorcalcium hinzu, das von Eisenchlorür frei ist, damit die Färbung vermieden werde, welche die Mekonsäure zu veranlassen nicht er-

tität krystallisirtes und wenig gefärbtes Morphin, gleich dem achten oder neunten Theile des angewendeten Opiums, zurück.

Sie kann noch eine geringe Menge Narkotin enthalten, besonders wenn man beim Beginne der Operationen das Opiumextract nicht vollständig mit Kochsalz gesättigt hat. Man löst also das Morphin in verdünnter Salzsäure auf, filtrirt die Auflösung und dampft sie bis zu dem Grade ab, welcher nothwendig ist, damit sie krystallisiren könne. Man erhält eine salzige, federichte Masse, die man zwischen grauem Papier stark preßt. Das Narkotin, dessen Verbindung mit der Salzsäure schwer krystallisirt, läuft mit der Mutterlauge ab. Indem man das salzsaure Morphin zum zweiten Male krystallisiren läßt, erhält man ein Salz von silberweißer Farbe, woraus man das reine Morphin abscheidet, indem man es durch Ammoniak zersetzt.

f. Hottot räth: die zur Fällung des Morphins nothwendige Quantität Ammoniak in zwei Hälften zu theilen. Man beginnt damit, das Opium durch wiederholtes Auswaschen mit kaltem Wasser zu erschöpfen, sodann reducirt man dieses Wasser durch ein mäßiges Abdampfen auf ungefähr drei Viertheile. Man fügt eine erste Dosis Ammoniak hinzu, blos um den Überschuß von Säure im Opium zu sättigen; es bildet sich ein flockiger, nicht merklich morphinhaltiger Bodensatz, welchen man durch Filtriren abscheidet. Man erhitzt die filtrirte Lösung, sodann vollendet man die Fällung durch einen neuen Zusatz von Ammoniak, wovon man einen leichten Überschuß hinzufügt. Indem die Flüssigkeit erkaltet, setzt sie körnige Krystalle, bestehend aus Morphin und einer wenig färbenden Materie ab. Man behandelt diesen Bodensatz auf die gewöhnliche Weise, um das Morphin von der färbenden Materie und dem Narkotin zu befreien.

g. Blondeau hat ein Verfahren vorgeschlagen, welches darin besteht, das Opium einer Art weingeistiger Gährung zu unterwerfen, indem man es mit Honigwasser verdünnt, welchem man sodann ein wenig Hefe beifügt; man stellt das Gemenge in eine hinreichend erwärmte Trockenstube. Wenn die Gährung begonnen hat, filtrirt man die Flüssigkeit, fällt sie mit Ammoniak und behandelt den Bodensatz aufs Neue



mit schwacher Salzsäure. Man filtrirt abermals, dampft ab und läßt das salzsaure Morphin krystallisiren. Man sammelt es wieder auf dichte Leinwand und bringt es unter die Presse, um die Mutterlauge zu entfernen. Man löst das Salz in einer sehr geringen Menge kalten Wassers auf und bringt es zum zweitenmal unter die Presse. Wenn es weiß ist, löst man es von Neuem in Wasser und fällt das Morphin mittels Ammoniak.

h. Endlich hat Tilloy, Apotheker in Dijon, ein Verfahren angegeben, mittels dessen man mit Vortheil das Morphin gewinnen kann, welches in den Kapseln der einheimischen Mohnarten enthalten ist. Man bereitet einen wässerigen Auszug aus diesen Kapseln, sodann behandelt man diesen Auszug mit Alkohol, welcher nur einen Theil davon aufnimmt. Man filtrirt die Flüssigkeit, und destillirt den Alkohol wieder ab. Den Rückstand aus der Blase verdampft man bis zur Consistenz der Melasse und behandelt ihn aufs Neue mit Alkohol. Man destillirt von Neuem, um den Alkohol zu entfernen, und der getrocknete Rückstand wird abermals mit Wasser behandelt. Man filtrirt, um die harzichte Materie abzuscheiden, welche das Wasser fällt. Die erhaltene Flüssigkeit enthält viel freie Essigsäure; man sättigt sie mit kohlensaurer Magnesia, und wenn kein Aufbrausen mehr erfolgt, so setzt man reine Magnesia hinzu; es wird Ammoniak frei und das Morphin fällt nieder. Nach Verfluß von vierundzwanzig Stunden filtrirt man, wäscht den Niederschlag und behandelt ihn auf die gewöhnliche Weise mit Alkohol.

i. Robertson hat zuerst ein Verfahren eingeschlagen, welches allen vorigen vorzuziehen ist und woran Gregory und Robiquet einige geringe Abänderungen angebracht haben.

Man läßt das Opium in Wasser, dessen Temperatur 38° C. nicht überschreiten darf, maceriren. Man wiederholt die Macerationen bis zur vollständigen Erschöpfung und verdampft die in ein Becken von verzinntem Eisen zusammengegossenen Flüssigkeiten, indem man etwas gepulverten Marmor hinzusetzt, um die freien Säuren zu sättigen. Wenn sie die Syrupsconsistenz erreicht haben, fügt man Chlorcalcium hinzu, das von Eisenchlorür frei ist, damit die Färbung vermieden werde, welche die Mekonsäure zu veranlassen nicht er-

mangeln würde. Wenn Calciumchlorür im Ueberschuß hinzugesetzt worden ist, gießt man die Flüssigkeit in ein weites Gefäß und verdünnt sie mit Wasser. Es schlagen sich harzichte Flocken, mekonsaurer Kalk und färbende Materie nieder. Letztere scheidet sich nur insofern gut ab, als man die Flüssigkeit gehörig concentrirt hat und nicht zu viel Wasser hinzufügt.

Wenn die Flocken abgesetzt sind, so verdampft man die klare Flüssigkeit im Sandbade. Es bildet sich darin ein neuer Bodensatz, weshalb man sie vor dem Krystallisiren noch decantiren muß.

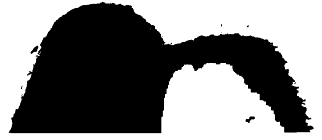
Beim Erkalten werden die Flüssigkeiten, die man ohne Unterlaß umrühren muß, zur zusammenhängenden krystallinischen Masse, welche man stark auspreßt, um eine schwarze Mutterlauge davon zu trennen.

Man löst diese Krystalle, welche aus salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein gebildet sind, in kaltem Wasser und filtrirt die Flüssigkeit, fügt dann etwas Chlorcalcium hinzu und beginnt die bereits angegebene Behandlung von Neuem. Den neuerdings bis zum Krystallisationspunkte concentrirten Flüssigkeiten setzt man etwas Salzsäure zu, welche die Krystallisation erleichtert und die färbende Materie löslicher macht.

Nach abermaliger Krystallisation löst man die Krystalle in kaltem Wasser auf, sättigt die Flüssigkeit in der Kälte mit Kreide und fügt Thierkohle hinzu. Man gießt sodann heißes Wasser in die Flüssigkeit und erhält sie während vier und zwanzig Stunden bei ungefähr 90° C.; hierauf filtrirt und concentrirt man. Indem man der concentrirten Flüssigkeit etwas weniges Salzsäure zusetzt, entfärbt sie sich gänzlich und krystallisirt rasch. Die abgetropften Krystalle sind weiß und neutral.

Man preßt sie in Massen von zweihundert Grammen in einem Stück Baumwollenzeug und bringt die Kuchen in die Trockenstube, welche höchstens bis zu 40° geheizt seyn darf. Wenn die Kuchen trocken sind, so nimmt man den Zeug weg und kratzt die Oberfläche der Brode ab, die etwas gefärbt ist.

Auf diese Weise erhält man ein Gemenge von salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein, welches bei den Engländern in der Medizin angewendet wird.



Diese Stoffe bilden sich offenbar durch doppelte Zersetzung, indem der Kalk sich mit den Säuren des Opiums vereinigt, während die Salzsäure sich mit den Basen verbindet, welche es enthält.

Die schwarzen Mutterlaugen von den beiden ersten Krystallisationen scheinen frei von Morphin zu seyn. Aber bei den folgenden Krystallisationen enthalten sie welches und müssen bei einer neuen Behandlung benutzt werden.

5346. Um das Morphin zu reinigen, sowie man es durch eine der angegebenen Methoden erhält, wenn man dabei das Narkotin nicht besonders berücksichtigt hat, das von jenem bei seiner Fällung durch die Alkalien immer mitgenommen wird, kann man eines von folgenden Mitteln anwenden:

Man löst das Gemenge in verdünnter Salzsäure auf, verdampft die Auflösung, welche man krystallisiren läßt, und preßt die Krystalle, welche ausschließlich aus salzsaurem Morphin bestehen, stark aus. Die unkrystallisirbare Mutterlauge enthält das Narkotin. Oder besser, man sättigt die Auflösung in Salzsäure mit Kochsalz: die Flüssigkeit wird milchicht und das Narkotin scheidet sich nach Verlauf von einigen Tagen in krystallinischen Zusammenhäufungen aus. Man fällt alsdann das Morphin durch Ammoniak. Man kann ferner eine schwache Lauge von Aetzkali in die verdünnte Lösung des salzsauren Morphins gießen. Das Morphin löst sich augenblicklich selbst in einem leichten Ueberschusse von Kali auf, während das Narkotin sich in Form eines käsigen Niederschlages ausscheidet. Es ist angemessen, die Flüssigkeit unmittelbar zu filtriren, um diesen Niederschlag abzuscheiden.

Der Schwefeläther wird auch mit Erfolg zur Trennung dieser beiden Basen angewendet, denn er löst das Narkotin gut und das Morphin fast gar nicht auf. *)

---

*) Das Opium wird bereits im Großen auf Morphin verarbeitet, und es ist nicht unwichtig, dasselbe zuvor auf seinen Morphin-Gehalt zu prüfen, wozu uns Merk und Couërbe gleich gute Vorschriften gegeben haben:

Merk läßt hiezu etwa 1/2 Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen gewöhnlichem Branntwein auskochen, filtriren und den Rückstand noch einmal mit 4 Unzen Branntwein auskochen, sämmtliche filtrirte Auszüge, denen man zwei Drachmen kohlensaures Natron zugesetzt hat, zur Trockne ver-

mangeln würde. Wenn Calciumchlorür im Ueberschuß hinzugesetzt worden ist, gießt man die Flüssigkeit in ein weites Gefäß und verdünnt sie mit Wasser. Es schlagen sich harzichte Flocken, mekonsaurer Kalk und färbende Materie nieder. Letztere scheidet sich nur insofern gut ab, als man die Flüssigkeit gehörig concentrirt hat und nicht zu viel Wasser hinzufügt.

Wenn die Flocken abgesetzt sind, so verdampft man die klare Flüssigkeit im Sandbade. Es bildet sich darin ein neuer Bodensatz, weshalb man sie vor dem Krystallisiren noch decantiren muß.

Beim Erkalten werden die Flüssigkeiten, die man ohne Unterlaß umrühren muß, zur zusammenhängenden krystallinischen Masse, welche man stark auspreßt, um eine schwarze Mutterlauge davon zu trennen.

Man löst diese Krystalle, welche aus salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein gebildet sind, in kaltem Wasser und filtrirt die Flüssigkeit, fügt dann etwas Chlorcalcium hinzu und beginnt die bereits angegebene Behandlung von Neuem. Den neuerdings bis zum Krystallisationspunkte concentrirten Flüssigkeiten setzt man etwas Salzsäure zu, welche die Krystallisation erleichtert und die färbende Materie löslicher macht.

Nach abermaliger Krystallisation löst man die Krystalle in kaltem Wasser auf, sättigt die Flüssigkeit in der Kälte mit Kreide und fügt Thierkohle hinzu. Man gießt sodann heißes Wasser in die Flüssigkeit und erhält sie während vier und zwanzig Stunden bei ungefähr 90° C.; hierauf filtrirt und concentrirt man. Indem man der concentrirten Flüssigkeit etwas weniges Salzsäure zusetzt, entfärbt sie sich gänzlich und krystallisirt rasch. Die abgetropften Krystalle sind weiß und neutral.

Man preßt sie in Massen von zweihundert Grammen in einem Stück Baumwollenzeug und bringt die Kuchen in die Trockenstube, welche höchstens bis zu 40° geheizt seyn darf. Wenn die Kuchen trocken sind, so nimmt man den Zeug weg und kratzt die Oberfläche der Brode ab, die etwas gefärbt ist.

Auf diese Weise erhält man ein Gemenge von salzsaurem Morphin und salzsaurem Codein, welches bei den Engländern in der Medizin angewendet wird.

Diese Stoffe bilden sich offenbar durch doppelte Zersetzung, indem der Kalk sich mit den Säuren des Opiums vereinigt, während die Salzsäure sich mit den Basen verbindet, welche es enthält.

Die schwarzen Mutterlaugen von den beiden ersten Krystallisationen scheinen frei von Morphin zu seyn. Aber bei den folgenden Krystallisationen enthalten sie welches und müssen bei einer neuen Behandlung benutzt werden.

3345. Um das Morphin zu reinigen, sowie man es durch eine der angegebenen Methoden erhält, wenn man dabei das Narkotin nicht besonders berücksichtigt hat, das von jenem bei seiner Fällung durch die Alkalien immer mitgenommen wird, kann man eines von folgenden Mitteln anwenden:

Man löst das Gemenge in verdünnter Salzsäure auf, verdampft die Auflösung, welche man krystallisiren läßt, und preßt die Krystalle, welche ausschließlich aus salzsaurem Morphin bestehen, stark aus. Die unkrystallisirbare Mutterlauge enthält das Narkotin. Oder besser, man sättigt die Auflösung in Salzsäure mit Kochsalz: die Flüssigkeit wird milchicht und das Narkotin scheidet sich nach Verlauf von einigen Tagen in krystallinischen Zusammenhäufungen aus. Man fällt alsdann das Morphin durch Ammoniak. Man kann ferner eine schwache Lauge von Aetzkali in die verdünnte Lösung des salzsauren Morphins gießen. Das Morphin löst sich augenblicklich selbst in einem leichten Ueberschusse von Kali auf, während das Narkotin sich in Form eines käsigen Niederschlages ausscheidet. Es ist angemessen, die Flüssigkeit unmittelbar zu filtriren, um diesen Niederschlag abzuscheiden.

Der Schwefeläther wird auch mit Erfolg zur Trennung dieser beiden Basen angewendet, denn er löst das Narkotin gut und das Morphin fast gar nicht auf. *)

---

*) Das Opium wird bereits im Großen auf Morphin verarbeitet, und es ist nicht unwichtig, dasselbe zuvor auf seinen Morphin-Gehalt zu prüfen, wozu uns Merk und Couërbe gleich gute Vorschriften gegeben haben:

Merk läßt hiezu etwa 1/2 Unze zerschnittenes Opium mit 8 Unzen gewöhnlichem Branntwein auskochen, filtriren und den Rückstand noch einmal mit 4 Unzen Branntwein auskochen, sämmtliche filtrirte Auszüge, denen man zwei Drachmen kohlensaures Natron zugesetzt hat, zur Trockne ver-

3346. **Das reine Morphin**, wie man es aus seiner weingeistigen Auflösung erhält, erscheint in Gestalt kleiner, glänzender und farbloser Krystalle. Durch Ammoniak gefällt stellt es sich in Form von käsigen Flocken dar, welche, indem sie sich vereinigen, krystallinisch werden.

Diese Krystalle bilden ein Morphinhydrat. Durch die Einwirkung einer gelinden Wärme verlieren sie ihre Durchsichtigkeit und ihr Krystallisationswasser. Bei stärkerer Hitze schmilzt das Morphin ohne sich zu zersetzen und bildet eine gelbliche Flüssigkeit, welche dem geschmolzenen Schwefel gleicht:

---

dunsten, die braune Masse mit kaltem Wasser aufweichen, in einem schmalen Cylinderglas dekantiren, den Rückstand nochmals mit etwas Wasser waschen, dann mit 1 Unze kaltem Weingeist von 0,85 spec. Gew. eine Stunde in Berührung lassen, alles auf ein Filter bringen, noch mit Weingeist waschen, den Niederschlag trocknen, in einem Gemische von einer 1/2 Unze destillirtem Essig und ebenso viel Wasser auflösen, durch das nämliche Filter filtriren und nochmals mit 1/2 Unze von derselben sauren Mischung nachwaschen, dann das Filtrat in einem Cylinderglas mit Ammoniak in geringem Ueberschuß versetzen und hiebey die Wände des Gefäßes mit einem Glasstab stark reiben, wo Morphin niederfällt, das man nach 12 Stunden sammelt, trocknet und wiegt. Auf diese Art muß man von gutem Opium 30 bis 40 Gran reines Morphin erhalten.

Couërbe's Methode beruht auf der Auflöslichkeit des Morphins in Kalkwasser und seiner Fällung daraus durch Säuren. Zu diesem Behufe läßt man einen Opium-Aufguß von einer bestimmten (1/2 Unze ungefähr) Menge Opiums einige Augenblicke mit gelöschtem Kalk im Ueberschusse kochen und filtrirt. Fügt man alsdann Salzsäure hinzu, doch mit der Vorsicht, keinen Ueberschuß davon anzuwenden, so schlägt sich das Morphin in seidenglänzenden Krystallen nieder. Diese Prüfung ist ebenso sicher und zugleich einfacher, als die vorige, nur erhält man dabei das Morphin etwas gefarbt.

Der Gehalt der verschiedenen Opiumsorten des Handels an reinem Morphin ist nach Merck (Annal. d. Pharm. B. 18, S. 79) folgender.

Opium von Constantinopel	15	p. C. Morphin.
„ „ Smyrna, beste Sorte	13—13,5	„
zweite „	11—12	„
dritte „	7	„
vierte „	6—7	„
fünfte „	3—4	„
Aegyptisches Opium (Opium thebaicum) in 4 verschiedenen Sorten	6—7	„
Indisches Opium	10	„
Persisches Opium	1	„

D. Uebers.

durchs Erkalten wird es wieder weiß und krystallinisch. An freier Luft erhitzt, brennt es wie Harz und läßt einen Rückstand von blasiger Kohle zurück.

Das Morphin, wiewohl unlöslich in kaltem Wasser, besitzt einen sehr deutlichen bittern Geschmack; siedendes Wasser löst davon etwas mehr als ein Hundertstel seines Gewichtes; der Theil, welcher sich löst, krystallisirt beim Erkalten der Flüssigkeit. Die Lösung besitzt an den Reactionspapieren bemerkliche, alkalische Eigenschaften. Das Morphin löst sich in 40 Theilen wasserfreiem kaltem und in 30 Theilen siedendem Alkohol. Es ist fast unlöslich in Aether, und auf diese Eigenschaft gründet sich ein Verfahren, das Narkotin von ihm zu trennen, welches jene Flüssigkeit im Gegentheil leicht aufnimmt. Es scheint nach Wittstock, daß es sich in Kali und Natrum auflöst, wodurch es sich erklärt, warum es gut ist, den Gebrauch dieser Alkalien bei seiner Bereitung zu vermeiden. Das Aetzammoniak löst es ebenfalls in geringer Menge auf: man muß also zu seiner Fällung keinen allzu großen Ueberschuß von diesem Alkali anwenden.

Das wasserfreie Morphin ist zusammengesetzt aus:

68 At. Kohlenstoff	2598,85	72,20
36 At. Wasserstoff	224,63	6,24
2 At. Stickstoff	177,03	4,92
6 At. Sauerstoff	600,00	16,66
	3600,32	100,00

Das krystallisirte Morphin enthält außerdem vier Atome Krystallisationswasser, nämlich:

1 At. Morphin	3600,32	94,2
4 At. Wasser	225,00	5,8
	3825,32	100,0

Die Wirkung des Morphins und jene des essigsauren Morphins auf den thierischen Organismus sind von verschiedenen Beobachtern, aber mit etwas abweichenden Ergebnissen untersucht worden. Es scheint gewiß zu seyn, daß die an Hunden gemachten Versuche keine auf den Menschen anwendbaren Resultate liefern können, indem diese Thiere Dosen dieses Giftes vertragen, denen der Mensch unfehlbar unterliegen würde.

Indem man die mit dem Opium gemachten und die mit dem Morphin oder den Morphinsalzen unternommenen Versuche mit einander vergleicht, wird es klar, daß diese Basis für sich allein nicht alle Eigenschaften des Opiums zeigt.

Man giebt mehrere Mittel an, um das freie oder in salziger Verbindung vorhandene Morphin zu erkennen; die Salpetersäure giebt mit diesem Stoff eine orangerothe Farbe, die in der Folge in Gelb übergeht; aber diese Erscheinung wird auch durch das Brucin und seine Salze hervorgebracht, so daß man sich auf dieses Kennzeichen nicht verlassen darf.

Die Jodsäure ist, nach Serullas, ein vorzügliches Reagens, um das Morphin zu erkennen, sey es frei oder als Salz oder gemengt mit den andern vegetabilischen Alkalien vorhanden. Wenn man bei gewöhnlicher Temperatur gelöste Jodsäure mit einem einzigen Gran Morphin oder essigsaurem Morphin in Berührung bringt, so färbt sich die Flüssigkeit braunroth und verbreitet den eigenthümlichen Jodgeruch. Eine sehr geringe Menge von Morphin, ein Hundertstel eines Grans z. B. reicht hin, um eine merkliche Wirkung hervorzubringen; aber man muß alsdann Amylum anwenden, um die Gegenwart des in Freiheit gesetzten Jods zu entdecken. Das Laudanum und die Opiumpräparate bringen die nämliche Wirkung hervor. *)

Wenn man das Morphin oder eines seiner neutralen Salze mit einer Lösung von neutralem Eisenperchlorür mischt, so erhält man, wie Robinet beobachtete, eine blaue Farbe; diese verschwindet, wenn man einen Überschuß von Säure zu-

*) Serullas hat die Produkte dieser Zersetzung untersucht. Das mit Wasser verdünnte Gemenge von Jodsäure und Morphin verliert nach und nach sein Jod an der Luft. Es bleibt ein gelber Bodensatz zurück, und die abgedampfte Flüssigkeit liefert einen körnigen und krystallinischen Rückstand von der nämlichen Farbe. Diese Materie färbt das Wasser rosenfarbig, wiewohl sie wenig löslich ist. Sie schmilzt auf Kohlen, und detonirt in einer erhitzten Röhre, mit Erzeugung von Joddämpfen und Absatz von Kohle. Ihre Auflösung giebt Jod auf Zusatz von Schwefelsäure; das Kali stellt die Rosenfarbe wieder her. Concentrirte Schwefelsäure, auf die feste Materie gegossen, setzt das Jod in Freiheit. Es ist wahrscheinlich, daß dieses gelbe Produkt mehrere Substanzen enthält; aber es muß oxygenirtes oder entwasserstofftes Morphin enthalten, und es wäre sehr interessant, dieses daraus darzustellen.

etzt. Nach Pelletier rührt diese Farbe von einer Zusam-
nensetzung her, welche aus der Oxydation eines Theils des
Morphins und der Verbindung des neuen Productes mit dem
ebildeten Eisenprotoxyd hervorgeht. Diese Verbindung nimmt
ur unter dem Einflusse einer gewissen Menge Wassers die
laue Farbe an. Ein Übermaß von Wasser läßt die Färbung
n Rosa übergehn.

5346. Die Morphinsalze werden erhalten, indem man
as Morphin mit verdünnten Säuren behandelt; sie sind ohne
farbe und krystallisiren fast alle. Ihr Geschmack ist bitter und
nangenehm; sie liefern Morphinniederschläge durch Zusatz von
ohlensauren Alkalien und von Ammoniak. Man muß keinen
lberschuß von dieser Base anwenden, wenn die Auflösungen
ehr verdünnt sind; außerdem wird das Morphin aufgelöst
nd erscheint erst dann wieder, wenn man das Ammoniak durch
lufkochen aus der Flüssigkeit vertreibt. Tannin und Gall-
pfelaufguß fällen sie alle weiß. Der Niederschlag wird von
ssigsäure aufgelöst.

Schwefelsaures Morphin. Das schwefelsaure Mor-
phin krystallisirt in Nadeln: es ist löslich in ungefähr zwei Thei-
en Wasser. Nach Liebig enthält es:

1 At. Morphin	3600,32	75,38
1 At. Schwefelsäure	501,16	10,49
4 At. Hydratwasser	224,95	4,71
8 At. Krystallisationswasser	449,91	9,42
	4776,34	100,00

Es verliert bei 120° diese acht Atome Krystallisations-
wasser, behält aber das Hydratwasser.

Man erhält ein Doppelsulfat von Morphin, indem man
em neutralen Sulfat eine angemessene Menge Säure zusetzt
nd den Überschuß davon mittels Aether entfernt, welcher das
Doppelsulfat nicht auflöst.

Salpetersaures Morphin. Um es zu erhalten,
uß man das Morphin mit sehr verdünnter Salpetersäure
ehandeln: es krystallisirt beim Abdampfen in sternförmigen
Gruppen und löst sich in dem anderthalbfachen Gewichte Was-
ers auf.

Essigsaures Morphin. Dieses Salz krystallisirt schwer. Es giebt beim freiwilligen Verdunsten Nadeln, welche sich in Büschel vereinigen. Während der Verdunstung verliert es einen Theil seiner Säure. Es scheint, daß es dieselbe von freien Stücken verlieren kann, selbst wenn es krystallisirt ist. Seine Wirkung auf den thierischen Organismus ist folglich nothwendigerweise verschieden, je nach seinem veränderten Zustande, wegen des großen Unterschiedes der Löslichkeit, welcher zwischen dem essigsauren Salze stattfindet, das sich leicht im Wasser löst und zwischen dem Morphin, welches in dieser Flüssigkeit beinahe unlöslich ist. Jedoch wird dieses Salz in der Medicin vorzugsweise vor allen andern angewendet. *)

Salzsaures Morphin. Es krystallisirt in Nadeln oder in federartigen Krystallen. Es erfordert sein 16 bis 20 faches Gewicht Wasser, um sich aufzulösen, und wenn man dieses verdampft, so gesteht die ganze Masse beim Erkalten. Man bereitet es, indem man die flüssige Salzsäure mit Morphin sättigt.

Noch erhält man es, indem man einen Strom von trocknem Salzsäuregas auf getrocknetes Morphin leitet. Auf diese Art bereitet, enthält es:

1 At. Morphin	3600,32	88,7
1 At. Salzsäure	455,14	11,3
	4055,46	100,0

*) Eben deßwegen ist es aber auch nöthig, eine bestimmte Vorschrift zu seiner Bereitung zu geben. Hr. Kukla, Fabrikant chem. Produkte in Wien, stellt es folgendermaßen dar (Baumg. Zeitschr. f. Phys. etc. B. 4): Reines Morphin wird zerrieben, mit Essigsäure von 1,067 sp. Gew. zu steifem Brei angerührt, in warmer Luft auf einer flachen Schale getrocknet, dann zerrieben und im Falle einer unvollkommenen Sättigung bei überschüssigem Morphin mit wenig Essigsäure dieses Verfahren nochmals wiederholt, wodurch man ein blendend weißes Pulver erhält.

Will man dieses Salz sehr rein und schnell krystallisirt haben, so erhitzt man reines Morphin mit seiner 5—6fachen Menge Alkohol von 0,84 sp. Gew. in einem Glaskolben zum Sieden und setzt so viel concentrirte Essigsäure nach und nach zu, bis alles aufgelöst ist und die Flüssigkeit wenig sauer reagirt. Nach dem Erkalten wird die Flüssigkeit filtrirt und mit dem 6fachen Vol. Aether übergossen. Nach Verlauf einiger Zeit entzieht der Aether der Lösung den Alkohol, nimmt zugleich die allenfalls überschüssige Essigsäure mit auf, während das essigsaure Morphin sich in kleinen Krystallen am Boden des Glases absetzt. D. Uebers.

Chlorsaures Morphin. Dieses Salz wird bereitet, indem man das Morphin mit Chlorsäure sättigt. Es krystallisirt in langen, sehr dünnen Prismen; die Hitze zersetzt es schnell, indem ein Rückstand übrig bleibt, welcher sich aufbläht und sich verkohlt. Die Salpetersäure färbt es gelb und nicht roth, wie dies mit den andern Morphinsalzen der Fall ist.

Das saure phosphorsaure Morphin krystallisirt in Würfeln; das mekonsaure ist nicht krystallisirt erhalten worden. Letzteres Salz würde jedoch eine aufmerksame Untersuchung verdienen, da es scheint, daß das Morphin in dieser Gestalt im Opium enthalten ist.

Die übrigen Salze sind nicht untersucht worden, und überhaupt sind die Kenntnisse, welche man über das Morphin und seine Verbindungen besitzt, weit davon entfernt, vollständig zu seyn.

Pelletier hat bekannt gemacht, daß im Opium ein Stoff enthalten sey, welchen er Paramorphin nennt. Wir wissen, daß er diesen neuen Stoff fortwährend als einen besondern betrachtet, und daß er sich vorgenommen hat, ihn bald näher kennen zu lernen *).

Codein.

Robiquet, Ann. de Chim. et de Phys. LI, 259.

3347. Das Codein ist 1832 von Robiquet entdeckt worden, bei Gelegenheit der Prüfung, welcher dieser geschickte Chemiker das neu von Robertson vorgeschlagene Verfahren zur Bereitung des Morphins unterwarf. Dieses Verfahren besteht darin, daß man, wie gewöhnlich, das Opium in Wasser maceriren läßt, die Auflösung zu gehöriger Consistenz bringt und sie mittels Chlorcalcium zersetzt: es bildet sich mekonsaurer Kalk, welcher sich niederschlägt, und salzsaures Morphin und Codein, die aufgelöst zurückbleiben.

Man engt die Flüssigkeit ein, um diese Salze zum Krystallisiren zu bringen, und wiederholt die Krystallisationen, um

*) Dieses ist in letzterer Zeit auch geschehen. S. die Zusätze zu diesem Kapitel. D. Uebers.

sie vollkommen weiß zu erhalten. Man zersetzt hierauf das salzsaure Morphin durch Ammoniak, um das Morphin für sich darzustellen. Robiquet extrahirt das Codein aus den Mutterlaugen, die nach der Fällung des Morphins zurückbleiben.

Um es abzuscheiden, concentrirt man diese Laugen und erhält dadurch eine krystallinische Masse, welche man unter die Presse bringt und mit siedendem Wasser behandelt. Es löst sich nur ein Theil und setzt sich beim Erkalten in kleinen, seidenartigen und warzenförmigen, vollkommen weißen Büscheln ab.

Man behandelt diese Krystalle mit einer Lösung von caustischem Kali. Es setzt sich ein pulverförmiges Codeinhydrat ab, welches man mit einer geringen Menge kalten Wassers auswäscht, sodann trocknet und zuletzt mit kochendem Aether behandelt. Der Aether löst einen Theil von dieser pulverförmigen Materie auf, und die Auflösung liefert durch freiwillige Verdunstung kleine strahlige, harte und durchscheinende Plättchen, und nach längerer Zeit einen beinahe syrupähnlichen Rückstand. Indem man zu diesem letzteren etwas Wasser fügt, fällt man unmittelbar eine Menge sehr weißer Nadeln, welche man mit ein wenig Wasser auswäscht, nachdem man sie auf ein Filtrum gebracht hat; diese getrockneten Krystalle stellen das reine Codein dar.

Pelletier hat sich überzeugt, daß die bei dem von Sertürner angegebenen Verfahren erhaltenen Mutterlaugen Codein enthalten.

Aus hundert Pfunden Opium erhält man sechs Unzen Codein.

Das auf einem Platinbleche der Hitze ausgesetzte Codein verbrennt mit Flamme; in einer Röhre erhitzt, geräth es bei ungefähr 150° ins Schmelzen und wird beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse; in Wasser aufgelöst, zeigt es eine sehr merkliche Alkalescenz, selbst in der Kälte. Es ist viel löslicher, als die bereits untersuchten Alkaloïde.

Tausend Theile Wasser lösen davon 12,6 Theile bei 15°, 37 Theile bei 43° und 58,8 Theile bei 100° C.

Wenn man dem siedenden Wasser mehr Codein zusetzt, als es lösen kann, so zerfließt der Überschuß und bildet, eben-

wie das Mekonin, eine ölichte Lage auf dem Boden des
efäßes; diese wässerige Lösung liefert bei einem gehörig ge-
iteten Erkalten durchscheinende und völlig bestimmte Kry-
alle. Das Codein ist unlöslich in den alkalischen Auflösun-
:n; es verbindet sich mit den Säuren und bildet bestimmte
alze; das Nitrat besonders krystallisirt mit der größten Leich-
keit. Die Galläpfeltinctur veranlaßt einen reichlichen Nie-
rschlag in den Codeinauflösungen. Es unterscheidet sich von
m Morphin dadurch, daß die Salpetersäure es nicht roth
rbt und daß es durch das Eisenperchlorür nicht blau wird.

Es enthält, im trocknen Zustande, nach Robiquet:

62 At. Kohlenstoff	2372,12	72,0
40 At. Wasserstoff	250,00	7,5
2 At. Stickstoff	177,02	5,4
5 At. Sauerstoff	500,00	15,1
	3299,14	100.0

Das krystallisirte Codein stellt ein Hydrat dar, ge-
det aus:

1 At. Codein .	3299,14	93,2
4 At. Wasser .	225,00	6,8
	3524,14	100,0

Diese Krystalle verlieren ihr Wasser durch die Hitze.

Das salzsaure Codein, das einzige unter den Sal-
z dieser Base, das untersucht worden ist, enthält:

1 At. Codein	3299,14	86,2
1 At. Salzsäure	455,14	13,8
	3754,28	100,0

W. Gregory hat die Wirkung untersucht, welche das sal-
tersaure Codein auf den thierischen Organismus ausübt,
d hat beobachtet, daß in Dosen von 4 oder 6 Gran es eine gei-
ge Aufregung hervorbringt, ähnlich jener, welche die berau-
enden Flüssigkeiten veranlassen, begleitet von einem Jucken,
elches sich über den ganzen Körper verbreitet. Nach Ver-
uf von einigen Stunden folgt auf diesen Zustand eine un-
genehme Abspannung mit Eckel und zuweilen mit Erbrechen.
unkel hat bemerkt, daß das Codein viel von seiner Wirk-
mkeit auf den Organismus verliert, wenn es mit Säuren
rbunden ist.

Narkotin.

Syn. Derosne'sches Salz; Opian.

Derosne, Ann. de chim. B. 45. S. 257. — Robiquet, Ann. de chim. et de phys. B. 5, S. 275 u. B. 51, S. 275. — Liebig, Pogg. Annal., B. 21, S. 29. — Derselbe, Ann. d. Pharm., B. 6. S. 35.

3343. Das Narkotin wurde 1804 von Derosne aufgefunden; aber die Natur dieses Stoffes, welchen man mit dem Namen Derosne'sches Salz bezeichnete, wurde lange Zeit verkannt. Sertürner betrachtete es als mekonsaures Morphin, und von Derosne war es mit dem Morphin selbst verwechselt worden. Robiquet bewies im Jahr 1817, daß diese beiden Alkalien nebeneinander im Opium existiren und daß sie mit bestimmt verschiedenen Eigenschaften begabt seyen.

Das Narkotin besitzt nicht, wie die vorigen Stoffe, die Eigenschaft, die blaue Farbe des gerötheten Lakmuspapiers wiederherzustellen; da es indessen sich mit den Säuren verbindet und krystallisirbare Salze bildet, muß man es dennoch den vegetabilischen Basen anreihen.

Das Narkotin wird im Allgemeinen mittels der verschiedenen Processe erhalten, welche, als zur Bereitung des Morphins dienend, beschrieben worden sind: es findet sich gewöhnlich mit dieser letztern Substanz gefällt, und es war bereits die Rede von den Mitteln, welche man anwenden kann, um es davon zu trennen.

Man kann es außerdem, nach Robiquet, directe aus dem Opium erhalten, wenn man jenen Stoff mit rectificirtem Schwefeläther behandelt. Man weiß, daß wirklich das Narkotin im Aether löslich ist und daß diese Eigenschaft oft benützt wird, um dieses Alkali vom Morphin zu trennen.

Wenn das reine Narkotin in kochendem Aether oder Alkohol aufgelöst wird, so setzt es sich beim Erkalten in farblosen Krystallen, die gewöhnlich voluminöser sind, als jene des Morphins, oder in glänzenden Splittern ab. Es geräth bei einer wenig erhöhten Temperatur ins Schmelzen, verliert Wasser und krystallisirt, indem es sich abkühlt. Es ist unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in siedendem Wasser. In



Aether und in den fetten Oelen löst es sich leicht auf. Es hat nicht, wie das Morphin, einen bittern Geschmack und bringt mit den Eisenperoxydsalzen keine blaue Farbe hervor.

Nach Liebig ist das Narkotin zusammengesetzt aus:

80 At.	Kohlenstoff	3057,48	oder vielmehr 65,67
40 At.	Wasserstoff	249,59	5,32
2 At.	Stickstoff	177,03	3,78
12 At.	Sauerstoff	1200,00	25,63
		4684,10	100,00

Hundert Theile Narkotin verbinden sich mit 9,52 trockner Salzsäure, woraus als Atomgewicht 4799 sich ergiebt, was mit der von der Analyse gelieferten Zahl hinlänglich übereinstimmt.

Die Narkotinsalze sind wenig untersucht worden. Man erhält sie, indem man in den verdünnten Säuren so viel Narkotin auflöst, als sie aufnehmen können, und die Auflösung abdampft. Sie sind bitterer als die Morphinsalze und röthen das Lakmuspapier.

Das salzsaure Narkotin ist sehr löslich: man gelangt, nach Robiquet, dennoch dahin, es krystallisirt zu erhalten, wenn man in der Trockenstube eine zur Syrupsconsistenz concentrirte Solution dieses Salzes stehen läßt. Es bilden sich darin nach Verlauf einer gewissen Zeit strahlige Gruppen, welche mehr und mehr an Ausdehnung zunehmen und endlich das Gefäß in Gestalt einer undurchsichtigen, aus sehr feinen und dichtgedrängten Nadeln bestehenden Masse einnehmen. Durchs Austrocknen nimmt diese Masse eine bedeutende Härte an und erlangt Halbdurchsichtigkeit. Man erhält viel deutlicher ausgebildete Krystalle, wenn man das in Wasser gelöste salzsaure Narkotin zur Trockne abdampft und es wieder mit siedendem Alkohol behandelt, welcher es beim Erkalten als eine krystallisirte Masse sich absetzen läßt. Dieses Salz enthält:

1 At.	Narkotin	4684,10	91,1
1 At.	Salzsäure	455,14	8,9
		5139,24	100,0

Die verdünnte Schwefelsäure verbindet sich mit dem Narkotin und giebt ein Sulfat, welches man krystallisirt erhalten kann.

dert, um sich aufzulösen, 230 Theile siedendes Wasser und 575 Theile Wasser von einer Temperatur von 14 Grad. Es schmilzt bei ungefähr 92° und erstarrt zu einer weißen, durchsichtigen Masse von krystallinischem Ansehen. Bei 110° wird es gelb, und bei noch höherer Temperatur zersetzt es sich; es ist schmelzbarer als das Morphin und das Narkotin.

Die concentrirten Mineralsäuren wirken mit vieler Heftigkeit auf das Narcein und verändern es gänzlich. Die nämlichen Säuren, mit Wasser verdünnt, verbinden sich mit ihm, und einige bringen bemerkenswerthe Erscheinungen hervor. Die Salzsäure z. B., mit dem dritten Theil ihres Gewichtes Wasser verdünnt, giebt dem Narcein, im Augenblick wo sie damit in Berührung kommt, eine mehr oder weniger tief azurblaue Farbe, von beträchtlichem Glanz. Wenn man Wasser genug hinzusetzt, um die Verbindung zu lösen, so ethält man eine ganz farblose Lösung. Bevor sie verschwindet, geht die blaue Farbe in Violett-Rosa über. Diese Färbung zeigt sich nicht immer, besonders wenn das Wasser, worin man die blauen Krystalle löst, nicht sauer ist; aber wenn man die farblose Lösung langsam abdampfen läßt, so erhält man eine rosa-violette Kruste, die außen sich blau färbt, wenn nicht zu viel Säure in der Flüssigkeit ist. Bei einem Ueberschuß von Säure ist die Farbe gelb und die Materie wird verändert. Indem man mittels Calciumchlorür das Wasser vom farblosen Narceinhydrochlorat absorbiren läßt, stellt man diese rosenfarbnen, violetten und blauen Färbungen wieder her. Indem das Narcein diese Färbungen hervorbringt, hat es außerdem keine Veränderung erlitten; denn wenn man die Lösung mit einem Alkali behandelt, schlägt es sich aus der salzigen Verbindung mit allen seinen bekannten Eigenschaften nieder. Diese Erscheinungen haben, wie man sieht, einige Aehnlichkeit mit jenen, die das Kobaltchlorür hervorbringt.

Die verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure bringen die nämlichen Erscheinungen hervor, wie die Salzsäure. Die concentrirte Salpetersäure zersetzt das Narcein und wandelt es in Sauerkleesäure um.

Das Narcein enthält nach Pelletier:

Kohlenstoff	.	54,73
Wasserstoff	.	6,52
Stickstoff	. .	4,33
Sauerstoff	.	34,42
		100,00

was hinreichend mit der Formel $C^{64} H^{40} Az^{2} O^{16}$ übereinstimmt.

Mekonin.

Dublanc d. j., Ann. de Chim. et de Phys. V, 49. — Couërbe, ebendas. L, 337.

3351. Das Meconin wurde von Dublanc d. j. und gleichzeitig von Couerbe aus dem Opium erhalten; letzterem verdankt man, was man Positives von diesem Stoffe weiß.

Er unterscheidet sich dadurch von den vegetabilischen Alkalien, daß er keinen Stickstoff enthält.

Um ihn zu bereiten, schneidet man das Opium in kleine Stücke und behandelt es mit kaltem Wasser, bis das Wasser sich nicht mehr merklich färbt; man filtrirt die Lösungen und dampft sie bis zur Consistenz von 8° nach Baumé's Aräometer ab. Man fügt Ammoniak, welches mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte Wassers verdünnt ist, hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Der sich bildende Niederschlag ist sehr zusammengesetzt; er enthält viel Morphin und wenig Narkotin. Man scheidet ihn durch Decantiren nach Verfluß von einigen Tagen ab; alsdann wäscht man ihn aus, bis das letzte Waschwasser fast ohne Farbe ist.

Nachdem diese Waschwässer und die Flüssigkeiten, worin sich der Bodensatz gebildet hat, vereinigt sind, verdampft man sie bei einer gelinden Hitze bis zur Syrupsconsistenz und läßt sie fünfzehn bis zwanzig Tage lang an einem kühlen Orte stehn. Nach Verlauf dieser Zeit findet man in der Flüssigkeit eine Menge körniger Krystalle, welche man von der Mutterlauge trennt, abtropfen läßt und endlich bei gelinder Wärme abtrocknet, nachdem man sie vorher unter die Presse gebracht hat.

Die Masse, welche man erhält, ist von bräunlicher Farbe, bisweilen falb. Sie enthält, unabhängig von dem Mekonin, einige andere Substanzen und besonders Narcein. Um das Mekonin daraus zu gewinnen, behandelt man sie mit siedendem Alkohol von 36°, bis dieses Lösungsmittel keine Wirkung mehr zu haben scheint. Man vereinigt die weingeistigen Flüssigkeiten und destillirt sie, bis sie ungefähr auf ein Drittheil reducirt sind. Beim Erkalten bildet sich ein krystallinischer Absatz, welcher das Mekonin enthält. Man preßt die erhaltenen Krystalle aus und concentrirt die Mutterlaugen von Neuem, welche auf diese Art neue Krystalle von unreinem Mekonin liefern.

Um diese Produkte zu reinigen, löst man sie in siedendem Wasser auf, fügt Thierkohle hinzu und filtrirt. Die Krystalle, welche sich absetzen, sind beinahe weiß, enthalten aber noch Narcein. Man behandelt sie mit Schwefeläther, welcher nur das Mekonin auflöst; letzteres krystallisirt im Zustande vollkommener Reinheit durch freiwillige Verdunstung der Lösung. Der Rückstand besteht in beinahe reinem Narcein.

Das Mekonin ist nicht ganz in den ammoniakalischen Flüssigkeiten enthalten, die über dem Morphin schwimmen; es schlägt sich zuweilen gleichzeitig mit diesem nieder. Man kann sich seiner durch wiederholtes Auswaschen bemächtigen.

3352. Man kann diese beiden Stoffe mit Leichtigkeit trennen, ohne den Gang zu unterbrechen, welchen man befolgt, um das Morphin zu erhalten. Man erschöpft nämlich den durch Ammoniak erhaltenen Niederschlag mittels siedenden Alkohols von 36° und stellt die Auflösungen an einen kühlen Ort. Das Morphin krystallisirt mit einer gewissen Menge Narkotin verbunden. Das Mekonin bleibt in der Flüssigkeit zurück; man destillirt letztere bis zur Hälfte, um noch viel Morphin davon zu trennen, welches man mit dem ersten vereinigt. Den zurückbleibenden Alkohol mindert man in gleicher Weise von Neuem und unterwirft den Rückstand einer dritten und bisweilen selbst einer vierten Krystallisation; man erhält braune Krystalle, die man mit Schwefeläther behandelt, welcher das Mekonin und das Narkotin auflöst. Man verdampft den Aether und behandelt das von ihm

Kohlenstoff .	54,73
Wasserstoff .	6,52
Stickstoff . .	4,33
Sauerstoff .	34,42
	100,00

was hinreichend mit der Formel $C^{64} H^{40} Az^{2} O^{16}$ übereinstimmt.

Mekonin.

Dublanc d. j., Ann. de Chim. et de Phys. V, 49. — Couërbe, ebendas. L, 337.

3351. Das Meconin wurde von Dublanc d. j. und gleichzeitig von Couerbe aus dem Opium erhalten; letzterem verdankt man, was man Positives von diesem Stoffe weiß.

Er unterscheidet sich dadurch von den vegetabilischen Alkalien, daß er keinen Stickstoff enthält.

Um ihn zu bereiten, schneidet man das Opium in kleine Stücke und behandelt es mit kaltem Wasser, bis das Wasser sich nicht mehr merklich färbt; man filtrirt die Lösungen und dampft sie bis zur Consistenz von 8° nach Baumé's Aräometer ab. Man fügt Ammoniak, welches mit dem fünf- bis sechsfachen Gewichte Wassers verdünnt ist, hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Der sich bildende Niederschlag ist sehr zusammengesetzt; er enthält viel Morphin und wenig Narkotin. Man scheidet ihn durch Decantiren nach Verfluß von einigen Tagen ab; alsdann wäscht man ihn aus, bis das letzte Waschwasser fast ohne Farbe ist.

Nachdem diese Waschwässer und die Flüssigkeiten, worin sich der Bodensatz gebildet hat, vereinigt sind, verdampft man sie bei einer gelinden Hitze bis zur Syrupsconsistenz und läßt sie fünfzehn bis zwanzig Tage lang an einem kühlen Orte stehn. Nach Verlauf dieser Zeit findet man in der Flüssigkeit eine Menge körniger Krystalle, welche man von der Mutterlauge trennt, abtropfen läßt und endlich bei gelinder Wärme abtrocknet, nachdem man sie vorher unter die Presse gebracht hat.

selbst durch Aufkochen, in der schwachen Säure nicht mehr auflöst. Doch ist die filtrirte Flüssigkeit rosenfarben, wird durch Concentriren wieder grün und bildet auf Zusatz von Wasser einen neuen Niederschlag.

Die so erhaltene castanienbraune Materie ist in concentrirter Schwefelsäure, welche sie grün färbt, mit Hülfe einer gelinden Hitze löslich; in Wasser ist es unlöslich und löst sich dagegen leicht in Alkohol und Schwefeläther auf, welcher es dunkel rosenroth färbt.

Bei gewöhnlicher Temperatur löst die concentrirte Salpetersäure das veränderte Mekonin auf, und die Auflösung nimmt eine hellgelbe Farbe an. Indem man sie erhitzt, entweicht die Säure ohne Erscheinen von Salpetergas und es bilden sich gelbliche Krystalle, die, gereinigt, in Gestalt langer vierseitiger Prismen mit quadratischer Basis erscheinen. Dies ist ein neues Product, welches noch nicht untersucht worden ist.

Das Chlor zersetzt gleichfalls das geschmolzene Mekonin und färbt es blutroth. Beim Erkalten verliert die Farbe an ihrer Intensität, und die Masse gesteht zu nadelförmigen, dichtgedrängten Krystallen. Um die Art der Veränderung genau beurtheilen zu können, welche das Mekonin bei diesen verschiedenen Versuchen erfahren hat, bedürfte es neuer Untersuchungen. Couerbe hat einige nähere Angaben über diesen Gegenstand geliefert, welche wir hier nicht anführen wollen, da seine Versuche mit allzu kleinen Quantitäten des Stoffes angestellt worden sind.

Nach Couerbe enthält das Mekonin $C^{10} H^{5} O^{4}$, nämlich:

Kohlenstoff	60,23
Wasserstoff	4,74
Sauerstoff	35,03
	100,00

Delphinin.

Lassaigne u. Feneulle, Ann. de Chim. et de Phys. XII, 358. — Brandes, Schweigger's Journ. XXV, 369. — Feneulle, Journ. de Pharmac. IX, 4. — Couërbe, Ann. de Chim. et de Phys. LII, 359.

verbliebene Residuum mit siedendem Wasser und Thierkohle; das Wasser löst nur das Mekonin, das man krystallisiren läßt und von Neuem mit Aether auszieht, um es in den Zustand absoluter Reinheit zu versetzen.

Das Opium liefert im Allgemeinen nur eine sehr geringe Menge Mekonin; auch muß man wenigstens zwölf Pfund Opium behandeln, um eine erhebliche Quantität desselben zu erhalten. Wenn man mit Sorgfalt zu Werke geht, kann man eine halbe Gramme davon auf ein Kilogramm Opium erhalten. Dasjenige Opium, welches zur Bereitung desselben am geeignetsten scheint, ist das im Handel unter dem Namen Opium von Smyrna vorkommende. Es giebt Varietäten von Opium, welche fast gar keines liefern.

3353. Das Mekonin ist ganz weiß, ohne Geruch, von anfangs unmerklichem, bald sehr merklich scharfem Geschmack; es ist gleichzeitig in Wasser, in Alkohol und in Aether löslich und krystallisirt sehr gut in einer wie in der anderen dieser Flüssigkeiten. Es krystallisirt in sechsseitigen Prismen mit diedrischer Endigung.

Einer Temperatur von 90° C. ausgesetzt, geräth das Mekonin ins Schmelzen und verwandelt sich in eine farblose, völlig klare Flüssigkeit. Bei 155° destillirt es ohne Veränderung über, und beim Erkalten gesteht es zu einer weißen Masse, welche das Ansehen des Fettes darbietet.

Im Wasser ist es bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich; in der Wärme aber ist es darin sehr löslich; denn es erfordert 265 Theile kalten Wassers, um sich aufzulösen, und nur 18 Theile siedenden Wassers.

Die mit dem vierten Theile oder der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Mekonin in der Kälte auf; die Auflösung ist klar und farblos; wenn man sie sehr gelind erhitzt, so wird das Mekonin verändert; es bilden sich grünliche Streifen und bald erscheint die Flüssigkeit schön dunkelgrün. Wenn man alsdann Alkohol in die Flüssigkeit gießt, wird sie rosenfarben. Verjagt man den Alkohol durch Wärme, so erscheint die grüne Farbe wieder. Wenn man der grünen Flüssigkeit Wasser zusetzt, so fällt man dadurch augenblicklich eine braune flockichte Materie, welche sich,

kohle. Man filtrirt die Flüssigkeit und verdampft sie, um das Delphinin zu erhalten. In diesem Zustande ist es noch nicht ganz rein. Ein Pfund Stephanskörner kann 55 bis 60 Gran dergleichen rohes Delphinin geben.

Um es zu reinigen, löst man es in Wasser auf, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, filtrirt die Auflösung und gießt tropfenweise mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte Salpetersäure hinzu. Auf diese Weise fällt man daraus eine rothe oder schwarze, harzichte Materie und die sehr sauer gewordene Flüssigkeit verliert alle Farbe. Man fügt so lange Säure hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das schwefelsaure Salz muß mit Wasser in hinreichend großer Menge verdünnt seyn; außerdem würde das Harz, indem es sich niederschlägt, das Delphinin mitnehmen. Man läßt alsdann das Ganze vier und zwanzig Stunden lang in Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die harzichte Materie auf den Boden des Glases gesetzt. Man decantirt die Flüssigkeit und zersetzt das schwefelsaure Delphinin, welches sie enthält, mittels verdünnter Kalilösung. Der Niederschlag wird mit Alkohol von 40° wieder vorgenommen; wenn die Flüssigkeit filtrirt und destillirt ist, erhält man eine etwas gelbliche Materie von harzichtem Ansehen. Man behandelt sie mit siedendem Wasser, um ein wenig Salpeter davon zu trennen. Zuletzt zieht man sie mit Aether aus, der das reine Delphinin löst, das man dann durch Abdampfen scheidet. Der im Aether unlösliche Rückstand besitzt eine sehr große Schärfe; es ist dies das Staphysain, wovon bald die Rede seyn wird.

c. Berzelius giebt folgende Methode als leicht ausführbar an. Man läßt die Körner mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, digeriren, fällt die saure Flüssigkeit durch ein Alkali oder durch Magnesia und läßt den gewaschenen und getrockneten Rückstand mit Alkohol sieden, welcher das Delphinin löst. Um dasselbe vollkommen zu entfärben, reicht es hin, es als Salz mit Thierkohle sieden zu lassen und es durch Aetzammoniak zu fällen; es nimmt die Form einer Gallerte an. In Alkohol gelöst und durch Abdampfen

3354. Das Delphinin ist 1819 von Lassaigne und Feneulle in den Stephanskörnern (Delphinium Staphysagria) entdeckt worden. Ungefähr um dieselbe Zeit wurde es in Deutschland von Brandes erhalten.

a. Das Verfahren von Lassaigne und Feneulle besteht darin, die gestoßenen Körner mit Wasser zu behandeln, die filtrirten Flüssigkeiten einzuengen und sie zuvörderst mit neutralem, sodann mit basisch-essigsaurem Blei zu behandeln.

Man scheidet den Ueberschuß von Blei durch Schwefelwasserstoff aus und verdampft zur Trockne. Während der Concentration der Flüssigkeit trennt sich eine braune Substanz davon, die beim Erkalten zerbrechlich wie Harz wird und welche man mittels Wassers auswäscht, bis diese Flüssigkeit aufhört, sich zu zersetzen.

Man läßt diese Substanz in einer hinreichenden Quantität Wasser mit Magnesia sieden, sammelt den Niederschlag auf ein Filtrum, sodann behandelt man ihn mit Alkohol von 40°. Beim freiwilligen Verdunsten der weingeistigen Flüssigkeit erhält man eine weiße Substanz von pulverförmigem Ansehen, die hin und wieder einige krystallinische Punkte zeigt; dies ist das noch unreine Delphinin. Dieses Verfahren ist wenig ergiebig.

b. Couerbe gibt eine andre Methode an. Man stampft den Samen, um ihn zu einem Teig zu machen, und erschöpft ihn mit siedendem Alkohol von 36°, den man sodann der Destillation unterwirft.

Man erhält ein Extract von schwärzlichrother Farbe, fettiger und sehr scharfer Beschaffenheit. Man läßt dasselbe mit Wasser sieden, das mit Schwefelsäure angesäuert ist, bis sich dieses nicht mehr merklich färbt, oder besser, bis ein in die Flüssigkeit gebrachtes mineralisches Alkali keinen Niederschlag mehr giebt. Durch dieses Mittel erhält man alles Delphinin im Zustande eines unreinen Sulfates, und scheidet eine große Menge Fettigkeit ab, welche man zurückläßt. Indem man in das unreine, schwefelsaure Delphinin eine Lösung von Kali oder Ammoniak gießt, fällt man jene Base daraus. Man behandelt sie mit siedendem Alkohol und Thier-

kohle. Man filtrirt die Flüssigkeit und verdampft sie, um das Delphinin zu erhalten. In diesem Zustande ist es noch nicht ganz rein. Ein Pfund Stephanskörner kann 55 bis 60 Gran dergleichen rohes Delphinin geben.

Um es zu reinigen, löst man es in Wasser auf, welches mit Schwefelsäure angesäuert ist, filtrirt die Auflösung und gießt tropfenweise mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnte Salpetersäure hinzu. Auf diese Weise fällt man daraus eine rothe oder schwarze, harzichte Materie und die sehr sauer gewordene Flüssigkeit verliert alle Farbe. Man fügt so lange Säure hinzu, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das schwefelsaure Salz muß mit Wasser in hinreichend großer Menge verdünnt seyn; außerdem würde das Harz, indem es sich niederschlägt, das Delphinin mitnehmen. Man läßt alsdann das Ganze vier und zwanzig Stunden lang in Ruhe. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die harzichte Materie auf den Boden des Glases gesetzt. Man decantirt die Flüssigkeit und zersetzt das schwefelsaure Delphinin, welches sie enthält, mittels verdünnter Kalilösung. Der Niederschlag wird mit Alkohol von 40° wieder vorgenommen; wenn die Flüssigkeit filtrirt und destillirt ist, erhält man eine etwas gelbliche Materie von harzichtem Ansehen. Man behandelt sie mit siedendem Wasser, um ein wenig Salpeter davon zu trennen. Zuletzt zieht man sie mit Aether aus, der das reine Delphinin löst, das man dann durch Abdampfen scheidet. Der im Aether unlösliche Rückstand besitzt eine sehr große Schärfe; es ist dies das Staphysain, wovon bald die Rede seyn wird.

c. Berzelius giebt folgende Methode als leicht ausführbar an. Man läßt die Körner mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert worden ist, digeriren, fällt die saure Flüssigkeit durch ein Alkali oder durch Magnesia und läßt den gewaschenen und getrockneten Rückstand mit Alkohol sieden, welcher das Delphinin löst. Um dasselbe vollkommen zu entfärben, reicht es hin, es als Salz mit Thierkohle sieden zu lassen und es durch Aetzammoniak zu fällen; es nimmt die Form einer Gallerte an. In Alkohol gelöst und durch Abdampfen



wieder gesammelt, erscheint es als ein krystallinisches Pulver, welches beim Abtrocknen undurchsichtig wird.

3355. Das Delphinin, wenn es rein ist, riecht etwas nach Ambra; es ist fest, löslich in Aether und noch besser in Alkohol, kaum löslich im Wasser von allen Temperaturen. Sein Geschmack ist unerträglich wegen seiner Schärfe, welche die Kehle angreift und lange fortbesteht; es krystallisirt nicht. Bei 120° C. geräth es ins Schmelzen. Eine stärkere Hitze zersetzt und verkohlt es.

Die verdünnten Säuren lösen es, ohne es zu verändern. Concentrirt, zersetzen sie es. Die Schwefelsäure färbt es anfangs roth, dann verkohlt sie es. Die Salpetersäure löst es bei gewöhnlicher Temperatur nicht sonderlich gut auf; aber in der Wärme wirkt sie zerstörend darauf ein und verwandelt es in ein bittres und saures Harz.

Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf dasselbe ein; aber bei 150 oder 160° greift es dasselbe lebhaft an, färbt es grün, sodann dunkelbraun und macht es ausnehmend zerreiblich. Es bildet sich Salzsäure, und die Masse, die in Alkohol löslich war, bleibt es nur noch theilweise; der Aether löst einen andern Theil von dieser Materie auf; endlich bleibt ein pulverichter Rückstand von dunkel castanienbrauner Farbe.

Nach Couërbe ist das reine Delphinin zusammengesetzt aus

54 At. Kohlenstoff	2063,82	77,00
38 At. Wasserstoff	237,12	8,89
2 At. Stickstoff	177,03	6,61
2 At. Sauerstoff	200,00	7,50
	2677,97	100,00

Das reine in Alkohol gelöste Delphinin färbt den Veilchensyrup grün und stellt die blaue Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Es bildet mit den Säuren Salze, die im Allgemeinen sehr löslich sind und einen außerordentlich bittern und scharfen Geschmack besitzen. Diese Salze sind bis jetzt noch wenig untersucht worden.

3356. Schwefelsaure Delphininsalze. Nach Feneulle giebt es deren zwei: ein neutrales Salz und ein

[illegible]sches Salz, welches um die Hälfte weniger Schwefelsäure enthält.

Wenn man das Delphinin mittels Schwefelsäure sättigt und das Salz an freier Luft abdampft, so erhält man eine durchscheinende, harte, gummiähnliche Masse, die sich im Wasser und im Alkohol mit Leichtigkeit löst. Die Lösung hat einen bittern, hintennach sehr scharfen Geschmack. Das Gefühl von Schärfe, welches sich der Zunge und den Lippen mittheilt, dauert mehrere Stunden.

Salpetersaures Delphinin. Das mit schwacher Salpetersäure gesättigte Delphinin giebt eine farblose Auflösung: indem man sie concentrirt, nimmt sie eine gelbe Farbe an; wenn es trocken ist, zeigt es die nämliche Farbe und ein krystallinisches Ansehen.

Das salzsaure Delphinin ist zerfließlich. Das sauerkleesaure erscheint in Gestalt weißer Blätter und besitzt, wie die übrigen Salze, einen sehr scharfen Geschmack.

Staphysain.

3357. Das Staphysain ist löslich bei gewöhnlicher Temperatur, etwas gelblich; ins Schmelzen geräth es bei 200° C. Bei einer höheren Temperatur zersetzt es sich, läßt viel Kohle zurück und entwickelt ammoniakalische Produkte.

Die Salpetersäure wandelt es, unter dem Einflusse der Hitze, in ein bitteres, saures Harz um. Das Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf dasselbe ein; aber bei 150° verändert es dasselbe, färbt es dunkler, macht es sehr zerbrechlich und benimmt ihm seinen scharfen Geschmack; das Produkt ist theilweise löslich in Aether und in Alkohol und die Flüssigkeit besitzt durchaus keine Schärfe mehr.

Die verdünnten Säuren lösen es nach Art der organischen Alkalien auf, aber ohne wahre salzige Verbindungen damit zu geben. Das Wasser löst einige Tausendtheile dieses Stoffes auf, und erlangt dadurch einen scharfen Geschmack.

Nach Couërbe enthält es $C^{64} H^{46} Az^2 O^4$, wonach es sich den organischen Basen nähert.

Veratrin.

Pelletier u. Caventou, Ann. de Chim. et de Phys. XIV, — Meißner, Schweigger's Journ. XXV, 377. — Pelletier Dumas, Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, 163. — Couerbe, a. O. LII, 352.

3358. Das Veratrin (Vératrine) ist 1819 von Pel-:ier und Caventou und fast zu derselben Zeit in Deutsch-d von Meißner entdeckt worden. Es findet sich in der ißen Nießwurz (Veratrum album), im Sabadillsamen (Ve-rum Sabadilla) und wahrscheinlich in mehreren andern anzen aus diesem Geschlechte.

Pelletier und Caventou behandeln den Sabadill-nen, um das Veratrin daraus darzustellen, mit Schwefel-ier, welcher eine fettige Materie, eine krystallisirbare flüch-e Säure und verschiedene andere Stoffe auflöst. Sie neh-n darauf den Rückstand mit siedendem Alkohol vor und ɔalten dunkelbraun gefärbte Tinkturen, welche man filtrirt b durch Abdampfen zur Extractconsistenz bringt.

Man behandelt diesen Rückstand abermals mit kaltem asser, das alles löst, ausgenommen eine geringe Menge fet-er Materie, die man durch Filtriren absondert. Wenn : Lösung langsam abgedampft und von Neuem filtrirt ist, ßt man neutrales, essigsaures Blei in dieselbe, welches ıen reichlichen, gelben Niederschlag hervorbringt; die Flüs-keit wird beinahe farblos. Wenn letztere von dem Nieder-lag getrennt ist, so leitet man einen Strom von Schwefel-ıfferstoffgas hinein, um das im Ueberschuß darin enthal-te Blei zu fällen. Ist die Flüssigkeit abermals filtrirt und gedampft, so behandelt man sie mit Magnesia.

Der Magnesianiederschlag wird mit kochendem Alkohol schöpft. Indem man diesen abdestillirt, erhält man eine lverförmige Substanz, die anfangs gelblich ist, aber durch iederholte Lösung in Alkohol und Fällung mit Wasser voll-mmen weiß werden kann. Diese weiße Materie ist das ch unreine Veratrin.

Couërbe hat den Sabadillsamen der Behandlung un-rworfen, welche bei der Bereitung des Delphinins beschrie-

ben worden ist. Das Veratrin wird alsdann ohne Schwierigkeit erhalten, und jedes Pfund Sabadillsamen liefert eine Drachme rohes Veratrin.

3559. Das nach diesen Methoden erhaltene Veratrin erscheint in Gestalt eines gelben, zerbrechlichen und schmelzbaren Harzes; zertheilt, erscheint es weiß; aber es ist weit entfernt, rein zu seyn, denn wenn man es auflöst, sey es in Alkohol oder in gesäuertem Wasser, so färbt es die Auflösungen stark gelb. Um es zu reinigen, löst man es in sehr schwacher Schwefelsäure auf, verdünnt die Auflösung mit Wasser und behandelt das schwefelsaure Veratrin, wie man es in diesem Zustand erhält, mit einigen Tropfen Salpetersäure, welche einen reichlichen schwarzen und pechartigen Niederschlag veranlaßt. Indem man die Flüssigkeit decantirt und sie mit verdünnter Kalilösung zersetzt, erhält man eine alkalische Materie; es reicht hin, diese mit kaltem Wasser zu waschen und mit kochendem Alkohol von 40° wieder vorzunehmen, um sie von allen unorganischen Salzen zu befreien.

Aber also gewonnenes Veratrin ist dann noch nicht ganz rein und enthält wenigstens drei Substanzen, wovon eine fähig ist, zu krystallisiren. Um dieselben von einander zu trennen, behandelt man die erhaltene Masse mit siedendem Wasser; diese Flüssigkeit färbt sich gelb und löst zwei Substanzen auf. Die eine von ihnen, die krystallisirbar ist, setzt sich beim Erkalten ab, in Gestalt von sehr leicht rosa gefärbten Krystallen; es ist das Sabadillin; die Mutterlauge enthält nur noch Spuren dieses Stoffes. Aber sie enthält eine Substanz, die sich, in dem Maße als das Wasser sich concentrirt, in Form von ölichten Tröpfchen, die auf der Flüssigkeit schwimmen, ausscheidet; eine vollständige Abdampfung giebt diese harzichte Materie von röthlicher Farbe und sehr scharfem Geschmack: von Couërbe wird sie Sabadillin-Gummiharz genannt.

Nach dieser Behandlung mit Wasser wird das alkalinische Extract wieder mit reinem Aether behandelt, bis diese Flüssigkeit nichts mehr angreift. Die der freien Luft ausgesetzten Lösungen geben eine fast weiße, dem Pech ähnliche

ubstanz, die zerbrechlich wird, wenn man sie leicht im lee-
n Raume erwärmt. Sie ist das reine Veratrin.

Endlich wird der im Wasser und im Aether unlösliche
ückstand mit Alkohol wieder vorgenommen, welcher ihn löst,
ıd beim Abdampfen ein eigenthümliches Harz (das Vera-
inharz) zurückläßt, welches Couërbe Veratrin (le vé-
trin) nennt, während er, und mit ihm mehrere Andere, das
ahre Alkaloid durch la vératrine, die Veratrine, bezeichnet.

3360. Im Zustande der Reinheit erscheint das Vera-
in in Gestalt eines beinahe weißen und nicht krystallisir-
ıren Harzes, das fest, zerbrechlich und bei einer Tempera-
r von 115° schmelzbar ist.

Dieser Stoff reagirt nach Art der Alkalien auf die ge-
thete Lakmustinctur. Er verbindet sich mit den Säuren,
ttigt sie und bildet mit mehreren von ihnen Salze, welche
ystallisiren. Er ist beinahe unlöslich in Wasser; Alkohol
ıd Aether sind seine besten Auflösungsmittel.

Das Veratrin hat keinen Geruch; aber auf die Nasen-
hleimhaut gebracht erregt es heftiges Niesen; eine unwäg-
ıre Menge ruft diese Wirkung in hohem Grade hervor.
ein Geschmack ist von ausnehmender Schäfe, aber ohne
eimischung von Bitterkeit. In sehr kleinen Dosen verur-
cht es fürchterliches Erbrechen, indem es die Schleimhäute
izt; einige Grane reichen hin, um den Tod herbeizuführen.

Das Veratrin enthält nach Couërbe

68 At. Kohlenstoff	2598,89	71,24
43 At. Wasserstoff	268,32	7,51
2 At. Stickstoff	177,03	4,85
6 At. Sauerstoff	600,00	16,39
	3644,22	100,00

Es bildet mit den Säuren Salze, die schwer krystalli-
en; das Sulfat und das Hydrochlorat sind die einzi-
n, welche man in diesem Zustande erhalten hat.

Schwefelsaures Veratrin. Es bildet sich, indem
an das Veratrin mit etwas Wasser, das mit Schwefelsäure
ıgesäuert worden, zusammenreibt; die Masse geräth in Be-
egung, verdickt sich und gewinnt ein schaumichtes Ansehen;
an fügt alsdann etwas mehr Wasser hinzu und erhitzt es

im Wasserbad, um eine vollkommene Lösung zu erhalten. Aus letzterer krystallisirt das Sulfat durch freiwillige Verdunstung in langen, sehr dünnen Nadeln, welche vierseitige Prismen zu seyn scheinen. Wenn man dieses Salz erhitzt, so schmilzt es, verliert sein Krystallisationswasser und verkohlt sich, indem es weiße, mit schweflichter Säure gemengte Dämpfe entwickelt. Es ist, nach Couërbe, zusammengesetzt aus einem Atom Säure, einem Atom Base und vier Atomen Wasser, das es durch die Hitze verliert.

Chlorsaures Veratrin. Ist nicht krystallisirt erhalten worden. Es wird durch Abdampfen zu einer Schicht von gummichtem Ansehen und Bernsteingeruch.

Jodsaures Veratrin. Es nimmt durch Austrocknen den Anschein einer gummichten Masse ohne krystallinische Form an.

Salzsaures Veratrin. Wenn man einen Strom von Salzsäuregas auf Veratrin leitet und die Masse in Wasser löst, oder besser, wenn man dieses Alkali mit Salzsäure sättigt, welche mit Wasser sehr verdünnt worden, so geben die Lösungen, sich selbst überlassen, in dem einen wie im andern Falle Krystalle von Hydrochlorat. Sie sind weniger hart und weniger lang, als die Krystalle des Sulfates der nämlichen Base.

Das salzsaure Veratrin ist sehr löslich im Wasser und im Alkohol; es zersetzt sich leicht durch die Hitze und enthält ein Atom Base und vier Volumina Säure.

3361. Veratrinharz (Vératrin). Couërbe bezeichnet mit diesem Namen einen braunen, in Aether und in Wasser unlöslichen, bei der Reinigung des wahren Veratrins erhaltenen Stoff. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, und bei 185° C. flüssig. Stark erhitzt, zersetzt es sich, und es entstehen dadurch stickstoffhaltige Produkte. Es verbindet sich mit den verdünnten Säuren, ohne sie zu sättigen, und bringt keine krystallisirbare, salzige Verbindung hervor. Es enthält $C^{56} H^{36} Az^{2} O^{6}$.

Sabadillin. Das Sabadillin, eine andere von Couërbe bei der Reinigung des rohen Veratrins erhaltene Substanz, stellt sich in Gestalt kleiner, strahlichter Krystalle dar.



Diese Substanz ist weiß, von unerträglicher Schärfe; Hitze zersetzt sie, ohne sie zu sublimiren; bei 200° fängt an zu schmelzen. Alsdann erlangt sie ein harzichtes und unliches Ansehen. Wenn man die Temperatur noch mehr öht, so wird sie schwarz und zersetzt sich gänzlich, indem einen beträchtlichen Rückstand von Kohle hinterläßt.

Das warme Wasser löst das Sabadillin sehr gut und t dasselbe in Gestalt von Krystallen sich absetzen, in dem aße als es sich abkühlt; aber damit die Krystallisation sich ze, muß die Lösung einen gewissen Grad von Concentra- n haben, oder Gummiharz enthalten.

Der Alkohol, sein bestes Auflösungsmittel, löst sein mehr- hes Gewicht davon, läßt es aber nicht krystallisiren; der ther löst nicht eine Spur davon.

Die concentrirte Schwefelsäure färbt es braun und kohlt es; gehörig verdünnt, bildet sie mit dem Sabadil- ein krystallisirbares Sulfat. Die Salzsäure verhält auf gleiche Weise und giebt ein Hydrochlorat.

Das Sabadillin ist alkalinisch; es sättigt eine sehr große enge Säure. Couërbe legt ihm folgende Formel bei: H^{26} Az^{2} O^{5} + H^{4} O^{2}. Es verliert dieses Wasser bei ° im leeren Raume.

3364. (Sabadillin-) Gummiharz. Endlich die tte von Couërbe bei der Reinigung des Veratrins erhal- e Substanz ist sehr löslich in Wasser; sie ist röthlich, ig, wenn sie im leeren Raume leicht erhitzt wird, ein ammichtes Ansehen und eine vollkommene Zerbrechlichkeit unehmen; sie besitzt alkalische Eigenschaften, sättigt unge- r eben so viel Säure, wie das Sabadillin, krystallisirt r nicht, wie dieses, im Salzzustande. Die Alkalien fäl- sie immer aus ihren salzigen Verbindungen und verbin- sich nicht mit ihm. Bei 165° geräth sie ins Schmelzen.

Der Alkohol löst diesen Stoff mit der größten Leichtig- ; der Aether löst nur Spuren davon auf.

Die Salpeter-, Schwefel- und Salzsäure bringen bei er Einwirkung auf diese Substanz nichts Eigenthümliches vor.

3364. Diese Base ist weiß, krystallisirt in durchscheinenden Prismen von Seidenglanz. Sie ist geruchlos, löslich in absolutem Alkohol und in Schwefeläther, welche in der Wärme mehr davon aufnehmen, als in der Kälte. Das Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur nur eine geringe Menge davon, ungefähr $\frac{1}{500}$; in der Wärme löst es mehr. Diese Lösung besitzt eine sehr unangenehme Bitterkeit und färbt das durch eine Säure geröthete Lakmuspapier blau. Auf das Auge gebracht, erweitert sie, selbst sehr verdünnt, die Pupille sehr schnell und nachhaltig.

Das Atropin verflüchtigt sich nicht bei der Temperatur des siedenden Wassers; aber bei einer höheren Temperatur schmilzt es, und verwandelt sich dann in Dämpfe, die sich zu einer firnißähnlichen Schichte verdichten. An der Luft erhitzt, schmilzt es, verbreitet brenzlichte Dämpfe, wird braun und verbrennt mit einer hellgelben, wenig rußenden Flamme.

Das Chlor verändert es wenig. Es bildet mit den Säuren bestimmte Zusammensetzungen: das Sulfat und das Acetat haben mehr Neigung zu krystallisiren, als das Hydrochlorat oder das Nitrat. Das reine Kali fällt es aus seinen salzigen Lösungen; dasselbe geschieht durch das Aetzammoniak. Die wässerige Lösung des Atropins giebt mit Galläpfelaufguß einen weißen und reichlichen Niederschlag. Durch Goldchlorür wird es citronengelb und durch Platinlösung isabellfarben gefällt.

Die Wirkungsweise des leicht gesäuerten Goldchlorürs scheint charakteristisch. Der citronengelbe Niederschlag nimmt nämlich, nach Verlauf von einiger Zeit der Ruhe, eine krystallinische Structur an und besteht wahrscheinlich in einer Zusammensetzung aus salzsaurem Atropin und Goldchlorür.

Die concentrirte Schwefelsäure, die Salpeter- und Salzsäure lösen die Atropinkrystalle ohne Gasentbindung auf; diese Auflösungen sind farblos. Durch die Einwirkung der Hitze wird die Schwefelsäure leicht braun, die Salpetersäure nimmt eine hellgelbe Farbe an und die Salzsäure färbt sich nicht.

Mit Kalihydrat erhitzt, läßt das Atropin ammoniakalische Dämpfe in Menge entweichen. In der Kälte und in

sehr verdünnter Auflösung zerstören das Kali, das Natron und sogar der Kalk diese Base, die dabey durch ein in den Säuren lösliches, aber nicht krystallisirbares und auf die Pupille keine Wirkung äußerndes Produkt ersetzt wird.

Durch bloße Berührung mit Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Atropin die Eigenschaft zu krystallisiren; die schon gebildeten Krystalle verschwinden; die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an und liefert einen unkrystallisirbaren, in jedem Verhältnisse in Wasser löslichen Rückstand. Das auf diese Weise veränderte Atropin bekommt einen eckelerregenden narkotischen Geruch. Uebrigens ist die Veränderung unbeträchtlich; das Alkali ist eben so giftig als vorher, und wenn man es mit einer Säure verbindet und die Auflösung mit Thierkohle behandelt, so schlagen die Alkalien festes und krystallisirbares Atropin daraus nieder.

Nach Liebig ist das Atropin zusammengesetzt aus:

68 At. Kohlenstoff	2601,68	70,98
46 At. Wasserstoff	287,50	7,83
2 At. Stickstoff	177,02	4,83
6 At. Sauerstoff	600,00	16,36
	3666,20	100,00 *)

Hyoscyamin.

Brandes, Schweigg. Journ. XXVIII, 91. — Döbereiner, ebendas. 105. — Lindbergson, Scherer's Ann. VIII, 69. — Geiger u. Hesse, Annal. d. Pharm. B. VII, 270.

3365. Das Hyoscyamin wurde von Brandes im Bilsenkraute (Hyoscyamus niger) gefunden. Seine Bereitung ist schwierig, wegen der schnellen Veränderung, die es unter dem Einflusse des Wassers und der freien Alkalien erleidet. Es wird in allen Verhältnissen im Wasser löslich.

*) Obige Zahlenverhältnisse sind den im Originale befindlichen falschen, auf einer unrichtigen Umwandlung der von Geiger in seiner Abhandlung über einige giftige org. Alkalien gebrauchten Gmelin'schen Verhältniß-Zahlen in die von Gay-Lussac'schen [illegible], untergeschoben.

D. Uebers.

Um es zu erhalten, behandelt man den Samen des Bilsenkrautes mit Alkohol, mit oder ohne Zusatz von Säure. Man läßt die Flüssigkeiten abdampfen, behandelt dieselben mit Kalk und nimmt den auf diese Weise erhaltenen Niederschlag mit Schwefelsäure wieder vor. Man concentrirt die Flüssigkeit, welche schwefelsaures Hyoscyamin enthält, und setzt einen Ueberschuß von gepulvertem, kohlensaurem Natron hinzu. Hiedurch fällt man das Hyoscyamin, welches man schnell von der alkalischen Auflösung trennt, indem man es unter die Presse bringt und in absolutem Alkohol löst. Die filtrirte Flüssigkeit behandelt man mit Kalk und Thierkohle. Den größern Theil des Alkohols entfernt man durch gelinde Erhitzung, indem man ein wenig Wasser hinzufügt. Wenn das Hyoscyamin noch nicht farblos ist, so muß man es von Neuem mit einer Säure verbinden und mit Kohle und Kalk behandeln. Das Produkt ist sehr wenig.

Das sehr reine Hyoscyamin krystallisirt langsam in farblosen, durchscheinenden, seidenglänzenden, zusammengehäuften oder sternförmig angeordneten Krystallen. Diese Krystalle sind geruchlos, wenig löslich in Wasser, doch immerhin löslicher, als die des Atropin. Der Geschmack des Hyoscyamins ist scharf, unangenehm, ähnlich dem des Tabaks; es ist sehr giftig. Die geringste Quantität, auf das Auge gebracht, veranlaßt eine Erweiterung der Pupille, welche sehr lange Zeit dauert.

Im feuchten Zustande ist es alkalisch. Mit Vorsicht destillirt, verflüchtigt es sich und scheint alsdann nur eine geringe Veränderung zu erleiden. Immer zersetzt sich jedoch ein Theil desselben bei dieser Operation und es entwickeln sich ammoniakalische Dämpfe. Wenn man es mit Wasser erhitzt, verflüchtigt sich gleichfalls ein kleiner Theil; die destillirte Flüssigkeit ist leicht alkalisch und erweitert die Pupille; aber der größere Theil verflüchtigt sich nicht.

Mit den fixen Alkalien im Hydratzustande erhitzt, zersetzt es sich vollständig, unter Entwicklung von Ammoniak. Die wässerige Lösung des Hyoscyamins, mit Jodtinktur gemischt, nimmt Kermesfarbe an. Sie giebt einen weißen reich-

sehr verdünnter Auflösung zerstören das Kali, das Natron und sogar der Kalk diese Base, die dabey durch ein in den Säuren lösliches, aber nicht krystallisirbares und auf die Pupille keine Wirkung äußerndes Produkt ersetzt wird.

Durch bloße Berührung mit Wasser und Luft bei gewöhnlicher Temperatur verliert das Atropin die Eigenschaft zu krystallisiren; die schon gebildeten Krystalle verschwinden; die Flüssigkeit nimmt eine gelbe Farbe an und liefert einen unkrystallisirbaren, in jedem Verhältnisse in Wasser löslichen Rückstand. Das auf diese Weise veränderte Atropin bekommt einen eckelerregenden narkotischen Geruch. Uebrigens ist die Veränderung unbeträchtlich; das Alkali ist eben so giftig als vorher, und wenn man es mit einer Säure verbindet und die Auflösung mit Thierkohle behandelt, so schlagen die Alkalien festes und krystallisirbares Atropin daraus nieder.

Nach Liebig ist das Atropin zusammengesetzt aus:

68 At. Kohlenstoff	2601,68	70,98
46 At. Wasserstoff	287,50	7,83
2 At. Stickstoff	177,02	4,83
6 At. Sauerstoff	600,00	16,36
	3666,20	100,00 *)

Hyoscyamin.

Brandes, Schweigg. Journ. XXVIII, 91. — Döbereiner, ebendas. 105. — Lindbergson, Scherer's Ann. VIII, 69. — Geiger u. Hesse, Annal. d. Pharm. B. VII, 270.

3365. Das Hyoscyamin wurde von Brandes im Bilsenkraute (Hyoscyamus niger) gefunden. Seine Bereitung ist schwierig, wegen der schnellen Veränderung, die es unter dem Einflusse des Wassers und der freien Alkalien erleidet. Es wird in allen Verhältnissen im Wasser löslich.

*) Obige Zahlenverhältnisse sind den im Originale befindlichen falschen, auf einer unrichtigen Umwandlung der von Geiger in seiner Abhandlung über einige giftige org. Alkalien gebrauchten Gmelin'schen Verhältniß-Zahlen in die von Gay-Lussac herrührenden, untergeschoben.

D. Uebers.

Das Daturin krystallisirt in vierseitigen, farblosen, glänzenden und zusammengehäuften Prismen. Es ist geruchlos; sein Geschmack ist anfangs leicht bitter, sodann wird er sehr scharf, ähnlich dem des Tabaks. Es ist sehr giftig. Ein Achtel eines Grans reicht hin, um einen Sperling in Zeit von drei Stunden zu tödten. Auf das Auge gebracht, veranlaßt es eine starke und andauernde Erweiterung der Pupille, die acht Tage lang und selbst auch darüber währen kann.

Das Daturin, in Wasser gelöst, zeigt eine sehr bestimmte alkalische Reaction. Wenn man es mit Vorsicht erhitzt, so verflüchtigt es sich theilweise ohne Veränderung in Gestalt weißer Nebel; aber ein Theil zersetzt sich und giebt Ammoniak. Mit Wasser erhitzt, verflüchtigt es sich nicht. Wenn man es in der Wärme der Einwirkung der fixen, mit Hydratwasser verbundenen Alkalien aussetzt, so zersetzt es sich, indem es ammoniakalische Dämpfe entwickelt.

In Wasser ist es wenig löslich; es erfordert bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 280 Theile Wasser, und 72 bei der Siedhitze: die Lösung trübt sich beim Erkalten, ohne daß das Daturin krystallisirt. Immerhin verändert es sich nicht so leicht durch Berührung mit Wasser, als das Atropin und das Hyoscyamin. Beim raschen Abdampfen der wässerigen Lösung erhält man anfangs keine Krystalle; aber wenn man die formlose Masse befeuchtet, oder besser, wenn man freiwillige Verdunstung eintreten läßt, so bilden sich neue Krystalle.

Die wässerige Lösung des Daturins verhält sich zu den Reagentien, wie jene des Hyoscyamins. Diese Base ist auch sehr löslich in Alkohol, besonders in der Wärme; sie ist wenig löslich in Aether.

Die Daturinsalze geben sehr schöne Krystalle und sind im Allgemeinen unveränderlich an der Luft, und löslich. Sie wirken als starke Gifte. Ihre wässerige Lösung verhält sich zu den Reagentien, wie die des reinen Daturins. Die löslichen Mineralbasen fällen das Daturin aus ihr in Gestalt weißer Flocken, wenn die Flüssigkeit nicht zu sehr verdünnt ist.



lichen Niederschlag mit Galläpfelaufguß, einen weißgelblichen mit Goldauflösung, und keinen mit Platinauflösung.

Die Hyoscyaminsalze sind neutral; sie krystallisiren und sind eben so giftig als das reine Hyoscyamin; ihre wässerige Lösung verhält sich gegen die angegebenen Reagentien wie die des Alkali selbst.

Das Hyoscyamin ist sehr löslich in Alkohol sowie in Aether.

Daturin.

Brandes, Schweigg. Journ. XXVI, 98. — Lindbergson, Scher. Ann. VIII, 147. — Geiger und Hesse, Ann. d. Pharm. VII, 272. — Simes, Journ. de Pharm. XX, 101.

3366. Das Daturin ist 1819 von Brandes gefunden worden, indem er die Samen von Datura Stramonium untersuchte.

Geiger und Hesse erhielten diese Base durch ein Verfahren, ähnlich dem beim Hyoscyamin angegebenen. Die Anwendung desselben ist sogar leichter, weil das Daturin mehr Neigung hat, die feste Form anzunehmen.

Simes nimmt ein Pfund feingepulverten Stramoniumsamen und läßt ihn eine Stunde lang in drei Pinten schwachem Alkohol sieden. Wenn die Flüssigkeit noch warm filtrirt ist, setzt man ihr vier Drachmen Magnesia zu und rührt das Gemenge während vier und zwanzig Stunden von Zeit zu Zeit um. Ist der Niederschlag gesammelt, so läßt man ihn einige Minuten lang mit zwölf Unzen Alkohol sieden; man filtrirt, behandelt das Durchgeseihete mit Thierkohle und erhält so eine neue, durchscheinende und fast farblose Flüssigkeit. Auf die Hälfte reducirt und bis zum andern Tage stehen gelassen, läßt sie Oelkügelchen und farblose Daturinkrystalle absetzen. Bei fortgesetztem freiwilligem Verdunsten setzen sich nur Daturinkrystalle ab, gemengt mit Oel und einer harzigen Masse. Indem man das rohe Daturin mit gesäuertem Wasser und Thierkohle wieder vornimmt, die Auflösung durch Magnesia fällt und den Niederschlag mit Alkohol behandelt, giebt dieser die reine Base.

lation des salzsauren Solanins erhält man eine ölichte Flüssigkeit, die, mit Kalkhydrat behandelt, Ammoniakgas in sehr erheblicher Quantität hervorbringt.

Sie löst sich leicht in den Säuren auf und wird aus diesen Auflösungen durch die kräftigeren Basen gefällt. Die Mehrzahl der Solaninsalze lassen beim Abdampfen eine gummiähnliche Masse zurück; nur das **Sulfat** verwittert blumenkohlähnlich.

Ihre Wirkung auf den thierischen Organismus reihet sie den narkotisch-scharfen Giften an. Zwei oder drei Gran schwefelsaures Solanin tödteten ein Kaninchen nach einigen Stunden. Das Solanin lähmt die Hinterglieder dieser Thiere; es reicht sogar hin, das Hornvieh mit Waschwasser von gekeimten Erdäpfeln zu tränken, um diese Art Lähmung hervorzubringen.

Das Solanin ist von **Blanchet** analysirt worden; es war seines Krystallwassers beraubt, welches ungefähr den zehnten Theil davon beträgt; es enthält:

Kohlenstoff	62,0
Wasserstoff	8,9
Stickstoff	1,6
Sauerstoff	27,5
	100,0

was auf die Formel $C^{168} H^{136} Az^{2} O^{28}$ führen würde, welche man schwerlich anerkennen wird, so lange man nicht ihre Richtigkeit durch eine aufmerksame Untersuchung dargethan hat.

Emetin.

3368. **Pelletier** hat diese Base aus der Ipecacuanha ausgezogen, indem er diese Wurzel, gepulvert, mit Aether und sodann mit kochendem Alkohol behandelte. Der Aether entfernt eine fettige Substanz; der Alkohol löst das wirksame Princip auf. Man verdampft letztere Flüssigkeit, trennt eine fettige Materie davon, welche sich ausscheidet, und behandelt sie mit Magnesia, um das unreine Emetin zu fällen. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene und mit kochendem Alkohol

Das Atropin, das Hyoscyamin und das Daturin unterscheiden sich so wenig von einander, daß ein tieferes Studium dieser Basen wohl zu einer Vereinigung derselben führen könnte. Sie verdienen die Aufmerksamkeit der Chemiker wegen der leichten Veränderung, die sie von Seiten der alkalischen Hydrate erleiden, eine Erscheinung, die, indem sie sie den Amiden nähert, den Weg zu einer bedeutenden Entdeckung in Betreff der wahren Natur der organischen Alkalien andeutet.

Solanin.

Desfosses, Journ. de Pharm. VI, 374 u. VII, 414. Payen u. Chevallier, Journ. de chim. méd. I. 517. — Otto, Annal. d. Pharm. VII, 150. — Blanchet, ebendas. 152.

3367. Das Solanin ist von Desfosses in den Beeren des Nachtschattens und in jenen der Kartoffel entdeckt worden. Man hat es in den Beeren mehrerer Solanumarten und besonders des Bittersüßes wieder gefunden.

Um es zu erhalten, reicht es hin, den Saft der reifen Beeren zu extrahiren und Ammoniak hinzuzufügen; das Solanin schlägt sich als graulisches Pulver nieder. Man löst es in siedendem Alkohol wieder auf, dem man ein wenig Thierkohle zusetzt, filtrirt und dampft ab. Das reine Solanin setzt sich ab.

Otto hat es aus den Keimen der Kartoffel ausgezogen. Man behandelt dieselben mit Wasser, das mit Schwefelsäure gesäuert ist, und fällt die Schwefelsäure, die Phosphorsäure und den Extractivstoff durch essigsaures Blei. Der beinahe farblosen Flüssigkeit fügt man hierauf in leichtem Ueberschuß Kalkmilch bey, wodurch ein Niederschlag entsteht, welchen man sammelt und mit Alkohol von 0,80 sieden läßt. Beim Abdampfen des letzteren erhält man das rohe Solanin, welches man durch mehrmaliges Lösen in Alkohol reinigt.

Diese Substanz ist weiß, pulverförmig, glänzend, ohne Wirkung auf das Curcumapapier; jedoch stellt sie die blaue Farbe des durch Säuren gerötheten Lakmuspapieres wieder her. Wenn man sie mit Aetzkali behandelt, so giebt sie wenig ammoniakalische Dämpfe; aber bei der trocknen Destil-

lation des salzsauren Solanins erhält man eine ölichte Flüssigkeit, die, mit Kalkhydrat behandelt, Ammoniakgas in sehr erheblicher Quantität hervorbringt.

Sie löst sich leicht in den Säuren auf und wird aus diesen Auflösungen durch die kräftigeren Basen gefällt. Die Mehrzahl der Solaninsalze lassen beim Abdampfen eine gummiähnliche Masse zurück; nur das Sulfat verwittert blumenkohlähnlich.

Ihre Wirkung auf den thierischen Organismus reiht sie den narkotisch-scharfen Giften an. Zwei oder drei Gran schwefelsaures Solanin tödteten ein Kaninchen nach einigen Stunden. Das Solanin lähmt die Hinterglieder dieser Thiere; es reicht sogar hin, das Hornvieh mit Waschwasser von gekeimten Erdäpfeln zu tränken, um diese Art Lähmung hervorzubringen.

Das Solanin ist von Blanchet analysirt worden; es war seines Krystallwassers beraubt, welches ungefähr den zehnten Theil davon beträgt; es enthält:

Kohlenstoff	62.0
Wasserstoff	8.9
Stickstoff	1.6
Sauerstoff	27.5
	100.0

was auf die Formel $C^{108} H^{156} Az^{2} O^{28}$ führen würde, welche man schwerlich anerkennen wird, so lange man nicht ihre Richtigkeit durch eine aufmerksame Untersuchung dargethan hat.

Emetin.

3368. Pelletier hat diese Base aus der Ipecacuanha ausgezogen, indem er diese Wurzel, gepulvert, mit Aether und sodann mit kochendem Alkohol behandelte. Der Aether entfernt eine fettige Substanz; der Alkohol löst das wirksame Princip auf. Man verdampft letztere Flüssigkeit, trennt eine fettige Materie davon, welche sich ausscheidet, und behandelt sie mit Magnesia, um das unreine Emetin zu fällen. Der mit kaltem Wasser ausgewaschene und mit kochendem Alkohol

wieder vorgenommene Niederschlag giebt an letztern das Emetin ab, welches man durch Abdampfen erhält. Man löst es in gesäuertem Wasser auf, behandelt die Flüssigkeit mit Thierkohle und fällt das Emetin von Neuem. Die Waschwässer enthalten immer welches, das man durch geeignete Manipulationeu sammeln kann.

Berzelius behandelt die Ipecacuanha direkte mit Wasser, das mit Schwefelsäure angesäuert ist; er fällt sodann das Emetin daraus durch Magnesia.

Diese Base ist falb, färbt sich an der Luft und ist nicht in krystallinischer Gestalt erhalten worden. Sie besitzt alkalische Reaction und einen bittern Geschmack. Bei 50° C. schmilzt sie. Sie ist unlöslich in Aether; in Alkohol löst sie sich auf. Das kalte Wasser löst nur Spuren davon, aber das siedende Wasser nimmt eine gewisse Menge derselben auf.

Indem es sich mit den Säuren vereinigt, bildet das Emetin Salze, die niemals neutral sind und welche man nicht vollständig zum Krystallisiren hat bringen können. Sie gestehen zu gummichten Massen. Fast alle sind löslich; jedoch bilden die Gallussäure und die Gerbesäure weiße Niederschläge in den Emetinauflösungen.

Diese Base und ihre Salze besitzen in einem sehr hohen Grade die Fähigkeit, Erbrechen zu erregen. Ein Zehntel eines Grans reicht manchmal hin, um diese Wirkung hervorzubringen.

Es ist wahrscheinlich, daß das reine Emetin nicht bekannt ist und daß diese Base, auf dieselbe Weise behandelt, wodurch Couërbe dahin gelangt ist, das Veratrin und das Delphinin zu isoliren, bestimmtere Eigenschaften zeigen würde. Alles veranlaßt uns zu glauben, daß es, in dem Zustande, in welchem wir es kennen, mehrere Producte enthält.

Nicotin.

Vauquelin, Ann. de Chim. LXXI, 137. — Posselt u. Reimann, Geiger's Mag. d. Pharm. XXIV, 139. — Unverdorben, Poggendorff's Ann. VIII, 399.

Das Nicotin ist, wie man sieht, noch wenig un
worden. Es ist schwer, sich eines gewissen Verdach
enthalten in Betreff des Vorhandenseyns von freiem
niak in den Produkten, die man als reines Nicotin b
tet hat.

Dasselbe muß ich vom Coniin sagen, einer dem
analogen, und auf ähnliche Weise aus dem Schierlin
tenen Substanz; und es überhebt uns dies hier des
gehens in nähere Auseinandersetzungen über dasselbe,
derswo ihre Stelle finden werden, wenn seine Exist
bestätigt.



c. Auf die zuerst angegebene Weise behandelt, giebt
r Tabaksame dasselbe Produkt.

Man kann das Nicotin und das Ammoniak trennen,
dem man sie mit Schwefelsäure sättigt, zur Trockne ver-
mpft und abermals mit absolutem Alkohol behandelt, wel-
er das schwefelsäure Nicotin löst, ohne das schwefelsaure
nmoniak anzugreifen. Man zersetzt alsdann das schwefel-
ure Nikotin durch Baryt, der das Nicotin in Freiheit setzt.
tzteres erhält man beim Abdampfen der Flüssigkeit.

3370. Das durch einfache Abdampfung der dasselbe
thaltenden ätherischen oder weingeistigen Flüssigkeiten er-
ltne Nicotin hat das Ansehen und die Consistenz des Ho-
gs. Aber im Oelbad bei 146° erhitzt, destillirt es langsam
d besitzt folgende Eigenschaften:

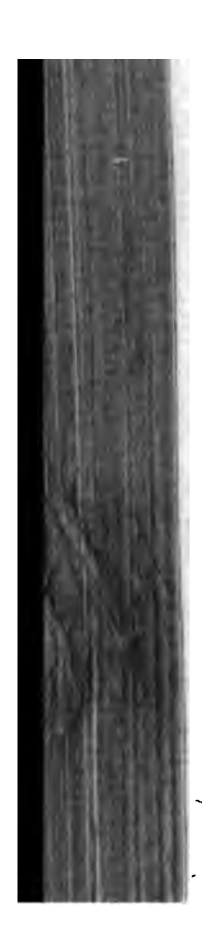
Es ist flüssig, durchsichtig, farblos, von scharfem, ste-
endem und unangenehmem Geruche, welcher an den des
abaks erinnert, von scharfem und brennendem Geschmack.
ei 6° unter Null ist es noch flüssig. Es ist stark alkalisch.
ei 100° stößt es weiße, alkalische Dämpfe aus. Bei 240°
rsetzt es sich unter Aufwallen, wird braun und verliert seine
chärfe. Der Luft ausgesetzt, bräunt und verändert es sich.
s entzündet sich schwer, aber mit Hülfe eines Dochtes kann
in es verbrennen, wie ein fettes Oel.

Das Wasser löst es in allen Verhältnissen auf. Der
ther entreißt dem Wasser viel davon. Das Terpentinöl
t wenig davon auf, hingegen wird es vom Mandelöl gelöst.

Das Jod färbt es gelb, alsdann kermesroth. Die con-
ntrirte Salpetersäure zersetzt es.

Es ist sehr giftig.

Diese Base bildet Salze, die einen brennenden und
arfen Tabaksgeschmack besitzen. Sie sind farblos, löslich
Alkohol und Wasser, unlöslich in Aether. Das Sulfat
nicht krystallisirbar; das Phosphat gleicht dem Choleste-
; das Oxalat und das Tartrat krystallisiren; das Ace-
t giebt einen Syrup, ohne Erscheinung von Krystallen.
as Acetat bildet mit Aetzsublimat ein weißes und flockich-
Doppelsalz. Mit Platinchlorür giebt es einen gelben
d körnigen, im Wasser löslchen Niederschlag.



tenen Substanz; und es überhebt uns dies
gehens in nähere Auseinandersetzungen über
derswo ihre Stelle finden werden, wenn
bestätigt.

Das Thebain ist weiß, in Wasser sehr wenig, hingegen in Alko-
nd Aether leicht löslich. Aus ersterm krystallisirt es in warzen-
en Anhäufungen, aus letzterm in abgesonderten, prismatischen,
glänzenden Krystallen. Es reagirt stark alkalisch, schmeckt scharf
h, schmilzt zwischen 130° und 150° C. und erstarrt wieder bei
Hiebei verliert es 4 pr. C. Wasser. Von starken Säuren wird
setzt, von verdünnten aber ohne Veränderung aufgelöst. Die
des Thebains krystallisiren schwierig. Durch Reiben wird diese
tark negativ elektrisch. Sie wirkt giftig und nach Art des Strych-
auf den thierischen Organismus. Das Thebain besteht nach
ie aus:

50 At.	Kohlenstoff	1910,925	74,57
24 At.	Wasserstoff	174,714	6,83
2 At.	Stickstoff	177,036	6,89
3 At.	Sauerstoff	300,000	11,71
		2562,675	100,00

Zu 3547. Codein.

Seit der Entdeckung des Codeins sind mehrere andere Darstel-
-Arten desselben bekannt gemacht worden.

Winkler (Repert. f. d. Pharm. XLV, 459) fällt aus dem kalt
eten Opiumauszug zuerst durch Ammoniak das Morphin, dann
salzsauren Kalk die Mekonsäure und endlich durch Bleiessig die
iden Bestandtheile. Die vom Bleiniederschlage durch Pressen ge-
te Flüssigkeit wird filtrirt und aus ihr durch Schwefelsäure das
hüssige Blei entfernt. Der abermals filtrirten Flüssigkeit setzt
einen Ueberschuß von Aetzkali zu, und setzt die Mischung der
aus, bis das überschüssige Kali Kohlensäure angezogen hat und
elt es sodann mit Aether, welcher das Codein auflöst und beim
nsten zurückläßt. Merck (Ann. d. Pharm. XI, 279) behandelt
urch Natrum gefällte Morphin kalt mit Weingeist, sättigt die
e Tinktur vorsichtig mit Schwefelsäure, zieht den Weingeist ab,
nnt den Rückstand so lange mit kaltem Wasser als Trübung er-
filtrirt von Neuem, verdunstet das Filtrat zur Syrupsconsistenz,
ießt nach dem Erkalten in einer geräumigen Flasche mit Aether
berschüssiger Aetzkalilauge und schüttelt das Ganze stark. Die
che Flüssigkeit ist dann so gesättigt, daß das Codein nach wenigen
en herauskrystallisirt. Durch Verdunsten des Aethers und Be-

handeln des Rückstandes mit Alkohol erhält man das Codein noch nach ganz rein und von einem Oel getrennt, welches die Krystallisation sehr hindert.

Die neueste Analyse des Codeins ist von Gregory (J. de Ph. XXII, 302), welcher es zusammengesetzt fand aus:

60 At. Kohlenstoff	2293,11	71,78
36 At. Wasserstoff	224,63	7,03
2 At. Stickstoff	177,03	5,54
5 At. Sauerstoff	500,00	15,65
	3194,77	100,00

Zu 3350. Narcein.

Das Narcein besitzt nach Couërbe (Ann. de Ch. et de Ph. LV, 136) keine alkalischen Eigenschaften und besteht aus:

Kohlenstoff	56,818
Wasserstoff	6,626
Stickstoff	4,656
Sauerstoff	31,900
	100,000

Es hat die Formel C^{28} H^{20} Az^{1} O^{6}.

Zu 3353. Mekonin.

Nach Couërbe's neuester Analyse (Ann. de Ch. et de Ph. LV, 136) besteht es aus:

10 At. Kohlenstoff	382,190	62,307
5 At. Wasserstoff	31,200	5,086
2 At. Sauerstoff	200,000	32,907
	613,390	100,000

Zu 3369. Nicotin.

Das Nicotin wurde von Buchner auch in dem Samen von E. Davy in der Wurzel des Tabaks aufgefunden.

Nach Liebig läßt sich aus dem durch Destillation erhaltenen an Ammoniak und Nicotin reichen Producte das reine Nicotin gewinnen, wenn man dieses Destillat mit geschmolzenem Aetzkali sättigt, indem sich dieses auflöst, erwärmt sich die Flüssigkeit; unter ...



Das Thebain ist weiß, in Wasser sehr wenig, hingegen in Alkohol und Aether leicht löslich. Aus ersterm krystallisirt es in warzenförmigen Anhäufungen, aus letzterm in abgesonderten, prismatischen, stark glänzenden Krystallen. Es reagirt stark alkalisch, schmeckt scharf styptisch, schmilzt zwischen 130° und 150° C. und erstarrt wieder bei 110°. Hiebei verliert es 4 pr. C. Wasser. Von starken Säuren wird es zersetzt, von verdünnten aber ohne Veränderung aufgelöst. Die Salze des Thebains krystallisiren schwierig. Durch Reiben wird diese Base stark negativ elektrisch. Sie wirkt giftig und nach Art des Strychnins auf den thierischen Organismus. Das Thebain besteht nach Kanne aus:

50 At. Kohlenstoff	1910,925	74,57
24 At. Wasserstoff	174,714	6,83
2 At. Stickstoff	177,036	6,89
3 At. Sauerstoff	300,000	11,71
	2562,675	100,00

Zu 3547. Codein.

Seit der Entdeckung des Codeins sind mehrere andere Darstellungs-Arten desselben bekannt gemacht worden.

Winkler (Repert. f. d. Pharm. XLV, 459) fällt aus dem kalt bereiteten Opiumauszug zuerst durch Ammoniak das Morphin, dann durch salzsauren Kalk die Mekonsäure und endlich durch Bleiessig die färbenden Bestandtheile. Die vom Bleiniederschlage durch Pressen getrennte Flüssigkeit wird filtrirt und aus ihr durch Schwefelsäure das überschüssige Blei entfernt. Der abermals filtrirten Flüssigkeit setzt man einen Ueberschuß von Aetzkali zu, und setzt die Mischung der Luft aus, bis das überschüssige Kali Kohlensäure angezogen hat und schüttelt es sodann mit Aether, welcher das Codein auflöst und beim Verdunsten zurückläßt. Merck (Ann. d. Pharm. XI, 279) behandelt das durch Natrum gefällte Morphin kalt mit Weingeist, sättigt die geistige Tinktur vorsichtig mit Schwefelsäure, zieht den Weingeist ab, verdünnt den Rückstand so lange mit kaltem Wasser als Trübung erfolgt, filtrirt von Neuem, verdunstet das Filtrat zur Syrupsconsistenz, übergießt nach dem Erkalten in einer geräumigen Flasche mit Aether und überschüssiger Aetzkalilauge und schüttelt das Ganze stark. Die ätherische Flüssigkeit ist dann so gesättigt, daß das Codein nach wenigen Stunden herauskrystallisirt. Durch Verdunsten des Aethers und Be-

handeln des Rückstandes mit Alkohol erhält man das Codein nach nach ganz rein und von einem Oel getrennt, welches die Krysta tion sehr hindert.

Die neueste Analyse des Codeins ist von Gregory (J. de Pl XXII, 302), welcher es zusammengesetzt fand aus:

60 At.	Kohlenstoff	2293,11	71,78
36 At.	Wasserstoff	224,63	7,03
2 At.	Stickstoff	177,03	5,54
5 At.	Sauerstoff	500,00	15,65
		3194,77	100,00

Zu 3350. Narcein.

Das Narcein besitzt nach Couërbe (Ann. de Ch. et de LV, 136) keine alkalischen Eigenschaften und besteht aus:

Kohlenstoff	56,818
Wasserstoff	6,626
Stickstoff	4,656
Sauerstoff	31,900
	100,000

Es hat die Formel $C^{28} H^{20} Az^{1} O^{6}$.

Zu 3353. Mekonin.

Nach Couërbe's neuester Analyse (Ann. de Ch. et de LV, 136) besteht es aus:

10 At.	Kohlenstoff	382,190	62,307
5 At.	Wasserstoff	31,200	5,086
2 At.	Sauerstoff	200,000	32,907
		613,390	100,000

Zu 3369. Nicotin.

Das Nicotin wurde von Buchner auch in dem Same von E. Davy in der Wurzel des Tabaks aufgefunden.

Nach Liebig läßt sich aus dem durch Destillation erhal an Ammoniak und Nicotin reichen Produkte das reine Nicot winnen, wenn man dieses Destillat mit geschmolzenem Aetzkali s indem sich dieses auflöst, erwärmt sich die Flüssigkeit; unter (

Aufbrausen entwickelt sich das in starker Kalilauge beinahe unlösliche Ammoniakgas und das Nicotin scheidet sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit als eine wasserklare ölige Schicht ab.

Henry und Boutron-Chalard wollen das Nicotin, indem sie selbes längere Zeit unter der Luftpumpe ließen, in Krystallen erhalten haben, welche an der Luft wieder schnell Feuchtigkeit anzogen und zerfloßen. Den Verdacht, daß das reine Nikotin freies Ammoniak enthalte, welchem es die basischen Eigenschaften verdanke, suchen sie durch die Erfahrung zu zerstreuen, daß reines Nicotin, mit einer Chlorauflösung zusammengebracht, kein Gas entwickelt, während bald kleine Blasen von Stickstoff zum Vorschein kommen, wenn nur Spuren Ammoniaks dabei sind.

Dieselben Chemiker haben mehrere Tabaksorten einer vergleichenden Prüfung auf ihren Nicotin-Gehalt unterworfen und dabei folgendes Resultat erhalten:

Tabaksorten.	Angewendete Menge.	Erhaltenes Nicotin.
Cuba	1000 Thl.	8,64 Thl.
Maryland	1000 „	5,28 „
Virginien	1000 „	10,00 „
Ile und Vilaine	1000 „	11,20 „
Lot	1000 „	6,48 „
Norel	1000 „	11,28 „
Lot und Garonne	1000 „	8,20 „
franz. Schnupf- und Rauchtabak .	1000 „	3,86 „

Die Qualität der Tabake hängt also nicht ausschließlich von der Quantität des darin enthaltenen Nicotins ab; es mag sich hier verhalten, wie mit verschiedenen Weinen, wovon die bessern nicht immer die alkoholreichsten sind. Das Nicotin ist in gewissen Tabaken noch von einem besondern aromatischen Princip begleitet, welches, eine Art Bouquet vorstellend, der oder jener Tabaksorte den Vorzug geben kann.

Daß der verarbeitete Tabak weniger Nikotin enthält, als der rohe, wird nicht auffallen, wenn man von dem Vorgange, welcher während der Gährung der Tabaks-Blätter statt findet, Kenntniß hat.

Werden nämlich die rohen Tabaksblätter, welche besonders freie Säure, Eiweißstoff, Schleim und gebundenes Nicotin enthalten, mit

Wasser befeuchtet auf einander geschichtet, so tritt Erwärmung ein, der Eiweißstoff verwandelt sich zum Theil in Ammoniak, welches zuerst die freie Säure der Blätter neutralisirt und dann selbst überwiegend hervortritt. Ein Theil des Eiweißstoffes wirkt zugleich als Ferment für den schleimigen Bestandtheil der Tabaksblätter und bildet daraus Essigsäure, welche einen großen Theil des aus dem Eiweißstoff entstandenen Ammoniaks sättiget, und so die beträchtliche Menge essigsauren Ammoniak erzeugt, welches sich im französischen Schnupftabak findet. Indem nun andererseits das durch die Gährung erzeugte Ammoniak als stärkere Basis die Säure des Tabaks sättigt, wird das Nicotin in Freiheit gesetzt und zum Theil durch die Gährungswärme verflüchtigt, weßhalb der Tabak von seiner natürlichen Schärfe und betäubenden Eigenschaft bedeutend verliert, also milder und angenehmer wird.

Coniin.

Das mit der vorhergehenden Base sehr analoge Coniin wurde in neuerer Zeit so gründlich studirt, daß über seine Existenz kein Zweifel mehr obwalten kann. Da aber der Verfasser sich vorgenommen hat, darüber später zu sprechen, so wollen wir hier das Nähere darüber nicht anführen.

Außer diesen vegetabilischen Alkalien existiren noch folgende, welche in der französischen Ausgabe nicht angeführt sind:

Colchicin.

Es findet sich im Samen der Herbstzeitlose (Colchicum autumnale), woraus es von Geiger und Hesse auf ähnliche Art, wie das Daturin dargestellt wurde. Es ist krystallisirbar, schmeckt bitter und scharf, aber nicht brennend, wie das Veratrin. Ebenso bewirkt es auch kein Niesen. Es ist bei gelinder Wärme schmelzbar, aber nicht flüchtig; bei stärkerer Hitze verbrennt es unter Hinterlassung von Kohle. Vom Alkohol und Aether wird es aufgelöst, ziemlich leicht aber auch vom Wasser, wodurch es sich ebenfalls vom Veratrin unterscheidet.

Das Colchicin bildet mit Säuren neutrale Salze von bitterm und scharfem Geschmacke, welche sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und wie das freie Colchicin giftig wirken. Das schwefelsaure Salz und einige andere können krystallisirt erhalten werden.

Aconitin.

[illegible] kommt in mehreren Species von Aconitum vor. [illegible] Hesse entdeckt. Man kann sie sowohl aus dem Safte

frischen Blätter als auch aus den getrockneten Blättern darstellen
) zwar aus letztern auf eine ähnliche Weise, wie das Daturin.

Das Aconitin ist in reinem Zustande gewöhnlich amorph, schwie-
er erhält man es in Körnern krystallisirt. Sein Geschmack ist bit-
. scharf, nachher kratzend. In Alkohol und Aether ist es leicht lös-
, schwieriger in Wasser; die Lösungen reagiren stark alkalisch. Es
leicht schmelzbar und nicht flüchtig. Es wirkt giftig und hat die
ienschaft, auf kurze Zeit die Augenpupille zu erweitern. Die Salze
Aconitins krystallisiren nicht, schmecken bitter und scharf; die mei-
ı davon sind in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Corydalin.

Das Corydalin entdeckte Wackenroder in den Wurzelknollen
ı Corydalis bulbosa und fabacea. Um es zu erhalten, wird die
rocknete und grob gepulverte Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Was-
ausgezogen, und aus dem Auszuge das Corydalin durch ein Al-
i niedergeschlagen. Der getrocknete Niederschlag wird mit Alkohol
sgezogen und von der alkoholischen Flüssigkeit der größte Theil des
ohols durch Destillation wieder gewonnen, der Rückstand aber
:ends zur Trockne verdampft und mit schwacher Schwefelsäure be-
ıdelt. Aus dieser Auflösung fällt man das Corydalin wieder durch
Alkali und reinigt es vollends auf die gewöhnliche Weise.

Auch kann man diese Pflanzenbase aus dem ausgepreßten Safte
frischen Wurzeln nach Winkler erhalten, wenn man denselben
: Bleizucker versetzt, aus der vom Bleiniederschlage abfiltrirten Flüs-
'eit durch Schwefelsäure den Bleiüberschuß entfernt und endlich das
rydalin durch Ammoniak fällt und weiter reiniget.

. Das Corydalin ist krystallisirbar, fast ohne Geschmack, leicht lös-
in Alkohol und Aether, sehr wenig löslich aber in Wasser. Auch
Alkalien ist es löslich. Es reagirt alkalisch und hat die sonderbare
genschaft, den Sonnenstrahlen ausgesetzt sich grünlichgelb zu färben,
che Farbe es auch beim Schmelzen und in Auflösungen annimmt.
i erhöhter Temperatur wird es zerstört und liefert Ammoniak.

. Das Corydalin verbindet sich mit Säuren zu bitter schmeckenden
lzen, wovon die im Wasser löslichen theils krystallisirbar, theils
orph sind. Dargestellt wurden das salzsaure nicht krystallisirbare
lz, welches mit Sublimat eine unlösliche Doppelverbindung ein-
t, ein basisches krystallisirbares und ein saures, gummiges, schwe-
aures und ein krystallisirbares essigsaures Salz.

Galläpfelaufguß fällt das Corydalin, Salpetersäure und conc. Schwefelsäure zersetzen es.

Ferner giebt es noch mehrere als Pflanzenbasen aufgeführte Stoffe, die noch sehr mangelhaft untersucht sind und deren Existenz problematisch ist. Dahin gehören:

Das Violin aus der Viola odorata, das Curarin aus dem Pfeilgifte, das Menispermin und Paramenispermin aus den Kockelskörnern, das Buxin aus dem Buchsbaume, das Guaranin aus den Früchten der Paullinia sorbilis u. s. w.

Alle diese Substanzen sind auch für Künste und Gewerbe von so geringem Interesse, daß man sich vor der Hand mit der bloßen Anführung ihrer Namen begnügen kann. D. Uebers.

